UNIVERSITÉ DE LYON
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

N° 477

Etude des propriétés inhibitrices d'oxydation des détergents anioniques synthétiques présents dans les eaux fluviales et effluents urbains

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
Section de PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement
devant la FACULTÉ MIXTE de MÉDECINE et de PHARMACIE de LYON
le 29 Juin 1960

PAR

André GIRAUD
Né le 20 Mai 1933, à LYON (Rhône)

F. ANDRÉ
5, Rue Bugeaud — LYON

UNIVERSITÉ DE LYON
FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

N° 477

Etude des propriétés inhibitrices d'oxydation des détergents anioniques synthétiques présents dans les eaux fluviales et effluents urbains

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
Section de PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement
devant la FACULTÉ MIXTE de MÉDECINE et de PHARMACIE de LYON
le 29 Juin 1960

PAR

André GIRAUD
Né le 20 Mai 1933, à LYON (Rhône)

38/62

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE MIXTE DE MEDECINE
& DE PHARMACIE DE LYON

PERSONNEL DE LA FACULTE

M. J.LEPINE : Doyen honoraire

M. H.HERMANN : Doyen
Correspondant de l'Institut

M. M.LEVRAT : Assesseur

*

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. NICOLAS, COLLET, GUIART, CADE, PATEL, LEPINE, TRILLAT, MOURIQUAND, MAZEL, GARIN, GATE, MARTIN, GABRIELLE, SANTY

*

PROFESSEURS

MM.	HERMANN	Physiologie
	CIBERT	Clinique Urologique
	PONTHUS - (détaché à Beyrouth)	
	)	Physique biologique, radiologie, physiothérapie
	DECHAUME	Clinique neuro-psychiatrique & hygiène mentale
	ROCHET	Thérapeutique chirurgicale et chirurgie opératoire
	X...	Clinique des maladies infectieuses et bactériologie
	CHAMBON	Chimie organique et toxicologie
	WERTHEIMER	Clinique chirurgicale
	DELORE	Hydrologie thérapeutique, climatologie & écologie sociale
	PAUPERT-RAVAULT -	Clinique médicale
	FROMENT	Clinique & prophylaxie cardio-vasculaires
	CROIZAT	Clinique médicale
	ENSELME	Chimie biologique et médicale
	MALLET-GUY	Clinique chirurgicale
	GUILLEMINET	Clinique chururgie orthopédique et de chirurgie infantile
	REVOL	Pharmacie galénique et matière médicale
	POLLOSSON	Clinique gynécologique
	PIGEAUD	Clinique obstétricale
	BOURRET	Médecine du travail
	LEVRAT	Clinique médicale
	SOHIER	Hygiène et action sanitaire et sociale
	DUCLOS	Clinique stomatologique
	BERNHEIM	Clinique médicale infantile et hygiène du ler âge
	JOURDAN	Biologie médicale et pharmacodynamie
	NETIEN	Botanique et cryptogamie
	BERTRAND	Clinique chirurgicale .....

Professeurs (suite)

MM.	BADINAND	Chimie analytique pharmaceutique
	DREVON	Pharmacie et Pharmacologie
	ROCHE	Médecine légale et déontologie
	COUDERT	Parasitologie et pathologie exotique
	MOUNIER-KUHN	Clinique oto-rhino-laryngologique
	PAUFIQUE	Clinique ophtalmologique
	THIERS	Clinique dermatologique et syphiligraphique
	BRUN	Clinique de pneumo-phtisiologie
	CREYSSEL Jean	Clinique traumatologique des membres
	DARGENT	Cancérologie
	GUICHARD	Anatomie pathologique
	GIRARD Paul	Pathologie générale et expérimentale
	LATARJET	Anatomie
	PEYCELON	Pathologie chirurgicale
	GIRARD Marcel	Thérapeutique
	VACHON	Pathologie médicale
	GALY	Physio-pathologie des voies respiratoires
	KEHL	Histologie

Professeur à titre personnel

	BERGER	Physique nucléaire appliquée à la médecine

*

PROFESSEURS TITULAIRES SANS CHAIRE

MM.	BANSSILLON	Obstétrique
	ROMAN	Parasitologie
	BERTOYE	Bactériologie
	CIER J.François	Physiologie
	CHATONNET	Physiologie
	DORCHE	Pharmacie galénique et matière médicale

*

MAITRES DE CONFERENCES-AGREGES

MM.	PERROT Louis	Chimie organique et toxicologie
	FEROLDI Jacques	Anatomie pathologique
	CIER André	Pharmacie et pharmacologie
	CREYSSEL Roger	Chimie biologique et médicale
	DUROUX Emile	Anatomie
	BRETTE René	Thérapeutique
	DUMONT Louis Prosper	- Histologie
	THIVOLET Jean	Hygiène
	GARIN Jean-Paul	Parasitologie
	MORET Robert	Physique
	ODDOUX Lucien	Botanique et cryptogamie

*

AGREGES en EXERCICE

MM. LECUIRE	Chargé d'enseignement	Neuro-chirurgie
GONIN André	d°	Cardiologie
MATHIEU Jacques		Obstétrique
MARION Joseph		Orthopédie
PONT Maurice	d°	Propédeutique médicale
VIGNON Georges	d°	Pathologie médicale
REVOL Louis	d°	Pathologie médicale
JAUBERT de BEAUJEU	d°	Pathologie chirurgicale
TRAEGER Jules	d°	Médecine générale
GUILLEMIN Georges	d°	Pathologie chirurgicale
PAPILLON Jean	d°	Electro-radiologie
BURTHIAULT René	d°	Obstétrique
FRANÇOIS René	d°	Pédiatrie, Puériculture
GUINET Paul		Médecine générale
SAUTOT Jean		Pathologie chirurgicale
MARION Pierre		Chirurgie générale
MICHAUD Pierre		Chirurgie générale
MONNET Paul		Maladies infectieuses
GIGNOUX Marcel		O. R. L.
FREIDEL Charles		Stomatologie
PLAUCHU Marcel		Médecine générale
DEVIC Michel	d°	Pathologie médicale
COLIN Marcel	d°	Médecine légale
GUYOTAT Jean	d°	Neurologie
DUMONT Martial	d°	Obstétrique
DURAND Louis Noël	d°	Urologie
FRANCILLON Jacques	d°	Chirurgie générale
DESPIERRES Charles		Médecine générale
de MOURGUES Georges		Chirurgie générale
SAUBIER Eugène		Chirurgie générale
COLOMB Daniel		Dermatologie
TOLOT François		Médecine du travail
SCHOTT Bernard		Neurologie Psychiatrie
BONAMOUR Georges		Ophtalmologie

*

EXAMINATEURS DE LA THESE

MM. CHAMBON
SOHIER
BADINAND
PERROT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550014_0014

A MES GRANDS PARENTS

A MES PARENTS

Faible témoignage de mon affection et de ma reconnaissance. L'exemple qu'ils m'ont donné par leur travail, leur bonté, leur amour, restera toujours pour moi le plus précieux et le plus tendre des biens.

A MA FEMME

Ses conseils, ses encouragements et son aide ont été indispensables à la réalisation de ce travail. Qu'elle y trouve une marque de ma profonde tendresse.

A MON FRERE ET A MA BELLE-SOEUR

A MES BEAUX PARENTS

MEIS ET AMICIS

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur CHAMBON

Professeur de Chimie Organique, Pharmacien des Hôpitaux de Lyon

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre grande reconnaissance et de notre respectueux dévouement, pour l'intérêt qu'il nous a toujours porté, pour ses conseils les plus autorisés et les plus variés, et pour avoir dirigé inlassablement notre travail.

Nous apprécions très vivement l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre thèse.

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur SOHIER

Qu'il veuille bien accepter nos sentiments de grande reconnaissance pour l'honneur qu'il nous fait, en acceptant de faire partie du Jury de notre thèse.

Monsieur le Professeur BADINAND

Nous le remercions très vivement de l'accueil bienveillant qu'il nous a toujours réservé,et de l'honneur qu'il nous fait en acceptant de faire partie du Jury de notre thèse.

Monsieur le Professeur Agrégé PERROT

Nous avons profité de son enseignement brs de nos premiers pas dans la carrière pharmaceutique. Il a toujours fait preuve d'une grande bienveillance au cours de nos études. Qu'il veuille bien accepter le témoignage de notre reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi à Monsieur MOLLE, pharmacien, ancien préparateur au laboratoire de Chimie Organique, pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de cette thèse, et pour le travail supplémentaire que nous lui avons souvent occasionné. Ses encouragements ont toujours été précieux. Qu'il soit assuré de notre fidèle amitié.

I N T R O D U C T I O N

Le travail que nous avons entrepris nous a été suggéré par Monsieur le Professeur Chambon, à la suite d'une étude qu'il a effectuée sur la détermination de la pollution et de l'autoépuration d'un fleuve. Voulant définir l'importance des pollutions chimiques et bactériologiques subies par le Rhône et la Saône, et les possibilités de réductions de ces pollutions par autoépuration, il constata entre autres une discordance flagrante entre la faible DBO5 de la Saône et sa haute charge en matières organiques; sa conclusion fut la suivante :

" malgré l'absence de travaux antérieurs comparables, on ne peut rejeter
" l'hypothèse que des inhibiteurs de l'autoépuration puissent être déver-
" sés dans le fleuve par les effluents domestiques et industriels. Ces
" inhibiteurs, à la façon des détergents modernes négativant la DBO5,
" pourraient atténuer les phénomènes d'oxydoréduction indispensables à
" la disparition des matières organiques en solution, aliments probables
" des germes microbiens" (16).

Les détergents dont les emplois sont de plus en plus croissants, tant pour les usages domestiques qu'industriels, se retrouvent dans les fleuves à des taux chaque jour plus élevés et leur présence se traduit souvent par la formation d'importants paquets de mousse. Nous nous sommes donc demandé si cette présence de détergents dans les rivières avait une influence sur l'autoépuration de ces eaux en inhibant les phénomènes d'oxydation des matières organiques en solution, et s'il existait des procédés susceptibles de pouvoir les éliminer.

Nous avons adopté pour ce travail le plan suivant :

---

(16) CHAMBON M.- Revue d'hygiène et de médecine sociale
7 N° 1, 7-29, 1959

PLAN DE CE TRAVAIL

I - GENERALITES

1°) Les détergents : - historique
- classification
- production

2°) Principales méthodes de dosage

3°) Les éléments de l'autoépuration d'une eau
- mesure de l'oxygène dissous
- mesure de la D.B.O.5.

4°) Influence des détergents dans les eaux de rivières

II- TRAVAUX PERSONNELS

1°) Méthodes employées pour le dosage des détergents dans les eaux de rivières et d'égouts
2°) Dosage et étude de la stabilité des détergents dans les eaux (égouts, Rhône, Saône)
3°) Essais d'élimination des détergents en solution
4°) Influence des détergents sur l'autoépuration des eaux
5°) Influence des détergents sur l'autooxydation de différentes substances en solution
6°) Mécanisme de l'inhibition des oxydations par les détergents :
- influence des détergents sur la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans l'eau
- influence des détergents sur l'oxygène adsorbé par les particules en suspension.

III - DISCUSSION

IV - CONCLUSION

V - BIBLIOGRAPHIE

PREMIERE PARTIE

GENERALITES

CHAPITRE PREMIER

L E S D E T E R G E N T S

HISTORIQUE

Par détergent (du latin "detergere", nettoyer) on désigne toutes les substances possédant des propriétés de nettoyage importantes.

Le savon est certainement le plus ancien des détergents employés. Sa fabrication se développa sous l'empire romain et plus encore au Moyen Age dans le bassin de la Méditerranée. Ce n'est toutefois qu'au XIXème siècle, à la suite des travaux de Chevreul que l'on connut sa constitution, et que l'on put en rationaliser la préparation.

Par la même occasion, on comprit pourquoi ces composés, sels alcalins d'acides faibles, ne pouvaient être utilisés ni dans les milieux acides, ni en solution dans les eaux dures en raison de l'insolubilité de leurs dérivés alcalino-terreux. Cela a conduit les chimistes à préparer des succédanés des savons ne présentant pas ces inconvénients. C'est durant la première guerre mondiale qu'apparurent sur le marché des détergents synthétiques résistant aussi bien aux acides qu'aux sels calcaires. Ce furent d'abord les alcoyl-naphtalène sulfonés dont les premières syhthèses industrielles furent réalisées par les chimistes allemands. Les alcools gras sulfatés firent ensuite leur apparition, puis vinrent les amides grasses sulfonées. Enfin l'Amérique mit sur le marché ces dernières années les alkyl-aryl-sulfonates dont l'industrie du pétrole produit les matières premières (pétrochimie).

Tous ces produits destinés au nettoyage puis à l'industrie textile ont vu leur domaine d'application s'étendre considérablement. Physiquement et chimiquement ces corps diffèrent profondément les uns des autres. Ils ont cependant un caractère commun, celui d'abaisser la tension superficielle des liquides dans lesquels ils sont dissous. C'est pourquoi on les appelle parfois tensio-actifs ou surfactifs. En ce qui nous concerne, nous les désignerons encore sous le nom de détergents ou même de "syndets" (abréviation de "synthetic detergents") couramment utilisé à l'étranger.

CLASSIFICATION (39)

La classification des surfactifs repose essentiellement sur leur dissociation électrolytique. C'est ainsi que l'on distingue selon la nature du groupement polaire hydrophile :

- les surfactifs anioniques,
- cationiques
- non ioniques

---

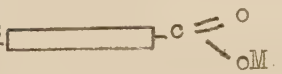
(39) JOLY P.- Etude de l'action des surfactifs anioniques de synthèse sur la peau - Comité français de la détergence 1959 -

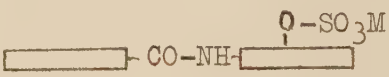
Nous indiquons ci-dessous les formules type de la plupart des surfactifs appartenant à l'une des trois classes :

Nous avons adopté le système de représentation suivant :

M = Cation une ou des chaines linéaires un ou des noyaux aromatiques

1°) Surfactifs anioniques

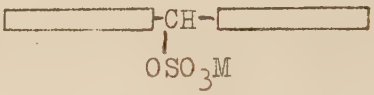
Savons 

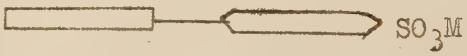
Sulfates d'amides grasses 

Alkyl sulfates primaires

Amides grasses sulfonées

Alkyl sulfonates

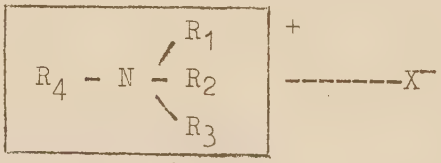
Alkyl sulfates secondaires 

Alkyl aryl sulfonates 

Les formules $SO3^-$ ou -O-SO3 peuvent être remplacées par des fonctions phosphoriques, thiosulfuriques, sulfoniques, etc....

2°) Surfactifs cationiques

En pratique les surfactifs cationiques sont représentés surtout par les sels d'ammonium quaternaire de type :



R_1, R_2, R_3 correspondent souvent à des chaines linéaires

R_4 correspond souvent à une chaine aromatique

X correspond à un halogène ou un acide quelconque

3°) surfactifs non ioniques

Les formules type des surfactifs non ioniques peuvent être schématisées comme la réaction d'une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène avec des corps présentant un hydrogène mobile.

Par exemple : un alcool réagit avec une molécule d'oxyde d'éthylène pour former un nouvel alcool

Sur ce nouvel alcool une nouvelle molécule d'oxyde d'éthylène peut réagir et ainsi de suite, jusqu'à former une chaine polyoxyéthylée plus ou moins longue, qui peut elle-même se fixer sur : des acides gras, des alcools gras, des alcoylphénols des amines, des amides grasses, etc.....

PRODUCTION

Depuis ces dernières années, les détergents ont connu un essor prodigieux. En Amérique, leur production totale qui, en 1953 était de 382.000 tonnes, est passée en 1955 à 519.000 tonnes (61 % représentés uniquement par les détergents anioniques cycliques du type alkyl-aryl-sulfonates). En France pour l'année 1958, les chiffres de fabrication à 100% de concentration sont les suivants :

Produits anioniques

- Teepol, sulfates d'alcools gras, amides grasses sulfonées .....8.345 T.
- Alkyl-aryl sulfonates ....19.500 T.

Produits cationiques ..... 254 T.

Ces chiffres sont éloquents et montrent, s'il en était besoin, la part de plus en plus importante que prennent les détergents dans la vie moderne. Il faut aussi remarquer que ce sont surtout les alkyl-aryl-sulfonates qui représentent l'essentiel de la production. Les tensio-actifs non ioniques, peu utilisés encore en France, ne représentent qu'un tonnage très limité. Actuellement, le terme de détergent s'applique surtout aux tensio-actifs anioniques, les cationiques étant surtout considérés et utilisés comme bactéricides, et les non inniques comme émulsifiants. Dans notre étude, nous nous intéresserons donc surtout à ces détergents anioniques qui représentent du reste, à eux seuls, les 9/10° de la production française totale en surfactifs.

CHAPITRE DEUXIEME

PRINCIPALES METHODES DE DOSAGE DES DETERGENTS EN SOLUTION

Les méthodes de dosage des détergents en solution, à des taux très faibles, sont essentiellement de deux types :

- Méthodes physiques très générales, qui s'appliquent à tous les détergents, quelle que soit leur classe chimique, et qui sont basées sur la détermination des tensions superficielles et interfaciales des solutions contenant des surfactifs.

- Méthodes chimiques, beaucoup plus spécifiques et différentes suivant le type de détergent considéré.

METHODES PHYSIQUES (37)

Ces techniques de dosage sont donc basées sur la détermination des tensions superficielles et interfaciales des solutions contenant des agents surfactifs, quel que soit leur caractère ionique.

A - Méthode par examen de la forme des gouttes

- Méthode de la bulle sessile (71) reposant sur l'étude mathématique de la forme d'une grosse bulle d'air formée au sein de la solution. Il est nécessaire pour obtenir la valeur de la tension superficielle, de mesurer avec grande précision le diamètre maximum de cette bulle. Cette technique est peu précise par suite de la difficulté de cette mesure.

- Technique de la goutte pendante (3) On étudie la forme d'une goutte suspendue à un tube capillaire. Comme dans la méthode précédente, on doit mesurer certaines dimensions de cette goutte, et la précision est assez difficile à obtenir.

B - Méthode par ascension capillaire (41)

Cette méthode basée sur le phénomène bien connu de l'ascension des solutions dans des tubes capillaires calibrés, est considérée comme une méthode de référence pour les liquides purs. On mesure la hauteur de montée de la solution à examiner à l'intérieur du tube.

---

(71) WHEELER, TARTAR et LINGAFELTER; J. Am. Chem.Soc. 67, 2115, 1945.
(37) HARKINS; Interscience, New-York 1945.
(3) ANDREAS, HAUSER et TUCKER, J.Phys.Chem. 42, 1001, 1938.
(41) JONES et FRIZZELL; J. Phys. Chem. 8, 986, 1940.

C - Méthodes Stalagmométriques

Technique du nombre de gouttes (18) basée sur le fait que le poids d'une goutte formée à l'extrémité d'un tube, est fonction de la tension superficielle de la solution. La mesure consiste en deux déterminations, celle du nombre de gouttes formées, et celle de la mesure du poids ou du volume écoulé.

Technique de la pression maximum (7) Cette méthode peut être rattachée aux méthodes stalagmométriques, puisqu'elle consiste à mesurer la pression maximum qu'il est possible d'exercer à l'intérieur d'une bulle d'air créée au sein de la solution, jusqu'à ce qu'elle se détache du tube à l'aide duquel elle est formée.

D - Méthodes par arrachement

Ce sont des méthodes d'emploi très général, et qui consistent à mesurer la traction qu'il faut exercer verticalement sur un anneau, une plaque ou un étrier posés sur la surface de la solution à étudier, afin de les arracher. Lecomte du Nouy (63) a construit le premier appareil basé sur ce principe.

METHODES CHIMIQUES

Avec les méthodes chimiques, nous pouvons envisager des dosages beaucoup plus spécifiques, puisqu'à chaque classe ionique de détergent correspond une méthode particulière.

A - Dosage des détergents anioniques

La plupart des détergents actuellement employés dans le monde appartiennent à cette famille (les alkyl-aryl-sulfonates représentent à eux seuls plus de la moitié de la production mondiale totale). De nombreuses méthodes ont été proposées pour doser ces composés et on peut les diviser en trois grands groupes.

Méthodes employant la formation d'un complexe entre le détergent anionique et un colorant approprié

Principe : En solution légèrement acide, les détergents anioniques forment, avec le Bleu de Méthylène, un complexe coloré extractible par le chloroforme. La coloration obtenue dans la couche organique est proportionnelle à la quantité de surfactif anionique présent dans la prise d'essai.

---

(18) CULBERTSON et HEDMANN; J. Phys. Chem. 41, 485, 1937.
(7) BASHFORTH et ADAMS, An attempt to test the theories of capillary action, Cambridge Univ. Press 1883.
(63) SCHWARTZ et PERRY, Chimie et Technologie des agents tensioactifs, Dunod Ed. 1955.

Cette méthode initialement décrite par JONES (40) et reprise par EVANS (28) ne peut cependant s'appliquer qu'aux solutions pures, car de nombreuses substances interfèrent. Par la suite de nombreux auteurs (22; 45) ont repris la question afin d'éliminer ces interférences. Il semble actuellement que la modification la plus intéressante soit celle proposée par LONGWEL (47) : la formation du complexe Bleu de Méthylène-détergents anioniques est réalisée en solution alcaline. Ensuite, le passage en milieu légèrement acide semble éliminer toutes les substances susceptibles d'interférer. Pour ne doser que les alkyl-aryl-sulfonates (29) on peut dans un premier temps les isoler par formation de leur sel avec la I-Méthylheptylamine et les doser par la méthode de LONGWEL. Certains auteurs cependant (53) pensent que l'emploi du Vert de Méthyle à la place du Bleu de Méthylène, amène une sensibilité plus grande.

Méthodes utilisant la neutralisation des détergents anioniques par un détergent cationique (26; 1)

Les détergents anioniques en solution sont titrés par une solution de tensio-actif cationique. La fin du dosage est marquée par l'apparition d'une coloration bleue dûe à la formation d'un complexe entre l'excès du tensio-actif-cationique et le Bleu de Bromophénol.

Méthodes par spectrophotométrie dans l'infra rouge, specifique des alkyl aryl sulfonates (69)

Après élimination des substances interférentes présentes dans l'échantillon par l'acide chlorhydrique et l'éther de pétrole, on isole les alkyl aryl sulfonates à l'état de sel de la I-Méthylheptylamine et le dosage final est réalisé par spectrophotométrie dans l'infra-rouge.

B - Dosage des détergents cationiques

Les ammoniums quaternaires forment la grosse masse des détergents cationiques. La plupart des méthodes de dosage décrites sont basées sur le fait suivant : les ammoniums quaternaires donnent en milieu alcalin, avec certains colorants anioniques, des combinaisons extractibles par les solvants organiques. Le test peut être rendu quantitatif par mesure colorimétrique. La méthode de CHARRONAT (17) est une des plus simples et des plus sensibles.

---

(40) JONES J.H. J.Ass. Off. Agr. Chem. 28, 398-409, 1945.
(28) EVANS H.C. J.Soc. Chem. Ind. 69, 76, 1950 Suppl.
(22) DEGENS P.N. EVANS H.C. KOMMER J.D. WINSON P.A. J. Appl. Chem. 3, 54, 1953.
(45) LESTER W.F. RAYBOULD R.D. J. and Proc. Inst. of Sew. Purif. 392, 1950.
(47) LONGWEL, MANIECE W.D. The Analyst, 80, 167-171, 1955.
(29) FAIRING D.J. SHORT F. An. Chem. 28, 1827-1834, 1956.
(53) MOORE W. KOLBESON R.A. Anal. Chem. 28, 161, 1956.
(26) EDWARDS P. GINN E. Sewage and industrial wastes 26, 945-953, 1957.
(1) ABCM-SAC Committee, Analyst 82, 827, 1957.
(69) SUBCOMMITTEE, An. Chem. 28, 1822, 1956.
(17) CHARRONAT et Coll. A.P.F. 15, 673-676, 1957.

C - Dosage des détergents non ioniques

Ces tensio-actifs, ne connaissant pas encore un très grand développement, n'ont pas été très étudiés. Une des méthodes de dosage les plus couramment employées, est celle de SHAFFER et CRITCHFIELD (65): Les détergents non ioniques en solution sont précipités par le Molybdo phosphate de Baryum. Le précipité est ensuite dissout, et sa densité optique est déterminée au spectrophotomètre dans l'ultra violet.

Il est possible aussi selon BARBER (6) de doser les détergents non ioniques en les précipitant à chaud par l'acide chlorhydrique. Cependant, il est nécessaire auparavant de traiter la solution par une résine échangeuse d'ions, qui détruira les interférences causées par la présence d'agents cationiques.

---

(65) SHAFFER C.B. CRITCHFIELD F.N. An. Chem. 19, 32; 1947.
(6) BARBER A. CHINNICK C.C.T. LINCOLN P.A. Analyst 81, 18-25 1956.

CHAPITRE TROISIEME

DETERMINATION DE L'AUTOEPURATION D'UNE EAU

La contamination des fleuves, dans les villes, au voisinage des grosses industries, se traduit par une surcharge en matières minérales et organiques, et également en germes microbiens et fongiques. L'expérience montre qu'il se produit à la longue, spontanément, une atténnation de ces charges, qui correspond à l'autoépuration et qui se réalise par l'oxydation surtout biologique des matières organiques en solution. La DB05 (42) (demande biochimique d'oxygène en 5 jours) mesure l'intensité de cette oxydation en déterminant la quantité d'oxygène dissous consommé en 5 jours.

Deux techniques de dosage sont utilisées pour cette mesure de l'oxygène consommé :

METHODES MANOMETRIQUES

Ce test est basé sur la mesure directe de l'oxygène consommé par la solution à examiner, placée dans un système clos avec des conditions de température et d'agitation constantes. La quantité d'oxygène consommé est déterminée à des intervalles de temps réguliers, soit par évaluation du volume de gaz consommé comme dans l'appareil de SIERP (66), soit par mesure des différences de pression à volume constant, comme dans l'appareil de WARBURG (73).

METHODES DE DILUTION

Ces méthodes de dilution sont des méthodes chimiques permettant le dosage de l'oxygène dissous dans la solution à examiner, convenablement diluée. Ces dosages sont effectués au départ au moment du prélèvement et après conservation de la solution 5 jours à l'abri de l'air et de la lumière, dans des flacons bien bouchés. La différence entre les deux dosages permet de déterminer la quantité d'oxygène consommé par l'échantillon.

La méthode de WINCKLER (72) doit être employée pour de l'eau relativement pure, contenant moins de 0,1mg/L. de Nitrites et moins de 0,5mg/L. de sels de fer. La modification ALSTERBERG (2) supprime les interférences causées par les Nitrites. La modification de RIDEAL-STEWART (61; 14) au permanganate, est employée en présence de sels de fer

---

(42) Journal Officiel N° 118, 18 mai 1950, annexe B 5493-5494
(66) SIERP F.A. Ind. Eng. Chem. 20, 247, 1928.
(73) WOOLDRIDGE W.R. Bioch.J. 30, 141, 1936
(72) WINCKLER L.W. Ber. 21, 2843, 1888
(2) ALSTERBERG G. Biochem. Z 159, 36, 1925
(61) RIDEAL S. STEWART G. Analyst 26, 141, 1901
(14) BUSWEL A.M. GALLAGHER W.W. Ind.Eng. Chem. 15, 1186, 1923.

CHAPITRE QUATRIEME

INFLUENCE DES DETERGENTS DANS LES EAUX DE RIVIERE

Il nous faudrait dans ce chapitre, faire la somme de tous les travaux effectués à ce sujet. Si en France ce problème n'a pas encore été très étudié, à l'étranger en revanche, il a déjà fait l'objet de nombreuses publications.

Un rapport (52) publié en 1953 par le ministère de l'habitat britannique sur les effets de l'emploi croissant des détergents, inquiéta les fabricants anglais et américains, et fut à la base des premiers travaux effectués dans ce domaine. Ce rapport envisageait même, si des recherches supplémentaires n'étaient pas entreprises, de prendre des mesures gouvernementales en vue de limiter l'emploi des "Syndets". Attirant l'attention des fabricants sur le fait que la plupart des problèmes relatifs à la pollution par les détergents étaient imputables aux produits ménagers évacués dans les systèmes d'égouts, ce rapport suggéra :

1 - que des méthodes de détermination de traces de détergent soient mises au point.

2 - que des déterminations régulières des concentrations en agents tensio-actifs soient faites, à la fois au point d'introduction et d'élimination.

3 - Qu'il soit procédé à des contrôles de l'effet possible à la longue sur la santé, causé par la consommation d'une eau contenant des Syndets, ou l'emploi de faïences lavées aux détergents et non rincées.

4 - qu'il soit procédé à une étude en vue de trouver des moyens nouveaux pour éliminer les détergents.

5 - que les fabricants soient invités à mettre au point des produits susceptibles de s'oxyder ou d'être éliminés plus facilement que ceux existant actuellement.

A la suite de la publication de ce rapport, de nombreux travaux furent effectués aux Etats-Unis et en Grande Bretagne, afin de répondre aux différentes suggestions proposées :

---

(52) MINISTERE DE L'HABITAT BRITANNIQUE. Chem. Weck. 79, 100-102 1956.

- Une méthode, permettant de déterminer des traces de détergent dans les eaux de rivière, fut mise au point par une équipe de chercheurs américains (69) l'adsorption du détergent en solution par le charbon activé permettant une concentration de l'échantillon.

- Des déterminations régulières des concentrations en agents tensio-actifs furent réalisées en Grande Bretagne dans les différentes eaux de surface, ce qui permit entre autres à LONGWEL (47) de constater que l'eau de la Tamise distribuée après traitement aux usagers, pouvait contenir jusqu'à 60 µg de détergent par litre.

- des contrôles sur l'effet possible toxique des détergents furent réalisés (9; 31; 39; 44).

- Des essais sur le comportement biochimique des détergents synthétiques en solution furent entrepris afin de trouver des moyens susceptibles de les éliminer.

- La décomposition des détergents en solution dans les eaux naturelles fut étudiée par de nombreux auteurs (36; 48) qui constatèrent que certains tensio-actifs paraissaient être sujets à la dégradation biologique, mais que leur susceptiblité variait considérablement, même à l'intérieur d'une classe donnée. Cette variation est attribuée aux différences de la structure chimique et des dimensions moléculaires (10; 62). Selon GILL (33) les alkyl aryl sulfonates, détergents les plus employés dans l'usage courant, sont extrêmement résistants et ne sont pratiquement pas détruits lorsqu'ils sont en solution dans les eaux de rivière.

- De nombreuses études furent entreprises sur l'influence des mousses dans les processus d'épuration des eaux (19; 51). En fait, selon MOSS (54) les détergents ne sont pas les seuls responsables de ces phénomènes. En revanche, l'action des Syndets sur les processus d'épuration des eaux par les boues activées est beaucoup plus important, car ils gênent d'une part la réaération de ces boues (21; 70) et d'autre part, ils empêchent par leur pouvoir dispersant la sédimentation des particules (64).

---

(69) SUBCOMMITTEE. An. Chem. 28, 1822, 1956.
(47) LONGWELL, MANIECE The Analyst 80, 167, 1955.
(31) FISCHER R. Manuf. Chem. 24, 382-390, 1953.
(44) LAMBIN S. GERMAIN M.A. CARRERE C. BERNARD J. A.P.F. 15, 273, 1957
(9) BIDEAUX P. Sur la toxicité des agents tensio-actifs. Thèse de Médecine PARIS 1951.
(39) JOLY P. Comité Français de la détergence 1959
(36) HAMMERTON C. J. Appl.Chem. 5, 517, sept. 1955
(48) LUMB C. Surveyor 112, 893, 1953.
(10) BOGAN R.H. SAWYER C.N. Sewage and Industrial Wastes 26,1069-1080,1954
(62) SAWYER C.N. BOGAN R.H. SIMPSON J.R. Ind.Eng.Chem. 48, 236-240, 1956.
(33) GILL M.C. J. Inst.San.Eng. 53, 123, 1954.
(51) MARTIN B. Sewage and Industrial Wastes 26, 1413-1417, 1954.
(19) DEGENS P.N. Sewage and Industrial Wastes 26, 1494-1497, 1954.
(54) MOSS H.V. Soap and Chem.Spec. 23, 43-6 53-4, 1957.
(21) DEGENS P.N. VAN DER ZEE H. KOMMER J.D. Sewage and Industrial Wastes 27, 1025, 1955.
(70) THOMAS A.H. Sewage and Industrial Wastes 8, 954-960, 1954.
(64) S.E.R.L. Chem. Eng. News 34, 558, 1956.

- Enfin les différents fabricants s'efforcèrent de trouver des types nouveaux de détergents susceptibles de satisfaire tant aux exigences domestiques et industrielles qu'à celles des installations de traitement des eaux, c'est-à-dire des produits qui, tout en réunissant les mêmes avantages que les précédents, seraient capables de donner lieu à moins de pollution des cours d'eau et d'être décomposés par les bactéries qui se trouvent dans les eaux résiduaires.

- En fait, comme on peut le constater, la plupart des travaux effectués ont eu pour objectif principal de déterminer la toxicité des détergents et de suivre, grâce à des méthodes de dosage très précises, la stabilité de ces produits en solution dans les eaux de rivière. Les quelques auteurs qui se sont intéressés à l'influence des Syndets en solution sur l'épuration des eaux, n'ont étudié en fait que l'action de ces substances vis à vis des procédés mis en oeuvre dans les stations d'épuration, négligeant, semble-t-il, que les détergents pouvaient, en tant qu'inhibiteurs d'oxydation, avoir une action propre sur l'autoépuration.

DEUXIEME PARTIE

TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE PREMIER

METHODES EMPLOYEES POUR LE DOSAGE DES DETERGENTS DANS LES EAUX DE RIVIERE ET D'EGOUTS

ESSAI DE DIFFERENTES METHODES

Le premier problème qui se posa fut de trouver parmi les nombreuses techniques citées dans le chapitre précédent, une méthode permettant de doser les détergents en très petite quantité (de l'ordre de quelques μg par litre) dans des solutions souvent troubles et en présence de nombreuses autres substances, comme c'est le cas dans les eaux d'égouts et même de rivières.

A - Essais de méthodes physiques

Nous avons envisagé tout d'abord certaines méthodes permettant de doser les détergents par l'abaissement de la tension superficielle qu'ils provoquent dans les solutions où ils se trouvent.

- Technique du nombre de gouttes. Cette méthode est basée sur la loi suivante : le nombre de gouttes fournies par une même masse de différents liquides est en raison inverse des tensions superficielles de ces liquides. Sur ce fait DUCLAUX (12) édifia une mesure des tensions superficielles en se servant d'un compte gouttes contenant une quantité déterminée de liquide (5ml) et dont le diamètre à l'orifice d'écoulement est tel que l'appareil plein d'eau distillée laisse écouler librement 100 gouttes à la température de 15°.

Nous avons utilisé cette méthode avec un détergent du type alkylsulfate secondaire, le Teepol, en nous servant du compte gouttes de Duclaux du laboratoire, à une température de 20°.

EAU DISTILLE PURE	101 gouttes -
SOLUTION DE TEEPOL à 1/1000 dans l'eau distillée	128 "
SOLUTION DE TEEPOL à 1/10.000 " " "	102 gouttes + 1 pendante
SOLUTION DE TEEPOL à 1/100.000 " " "	101 gouttes + 1 pendante

Cette technique très rapide ne peut nous convenir, car elle n'est applicable qu'aux solutions contenant relativement de très grosses quantités de détergent.

---

(12) BOUTARIC A. Précis de Physique Doin et Cie Ed. PARIS 1950.

- Méthode par arrachement - Devant le manque de sensibilité de la technique précédente, nous avons été amenés à essayer la méthode par arrachement utilisant le tensiomètre de LECOMTE du NOUY (63) et qui consiste, pour déterminer la valeur de la tension superficielle, à mesurer la traction qu'il faut exercer verticalement sur un anneau posé sur la surface de la solution à étudier, afin de l'en arracher (x).

En fait, cette méthode qui est très couramment utilisée et qui donne de très bons résultats, n'a pas pu nous convenir car elle n'est valable que pour les solutions pures, parfaitement limpides et contenant une assez grosse quantité d'agent tensio-actif.

B - Essais de méthodes chimiques

La première technique que nous avons envisagé d'utiliser est celle de MOORE (53). Son principe est le suivant : les détergents anioniques en solution forment avec le Vert de Méthyle un complexe coloré extractible par le Benzène. Le dosage est réalisé par détermination au spectrophotomètre de l'absorption lumineuse de la couche benzénique. Cette méthode est assez rapide, mais les essais que nous avons effectués nous ont montré que sa limite de sensibilité était de l'ordre du milligramme, ce qui est nettement insuffisant; les détergents dans les eaux de rivières se trouvant à des concentrations de quelques microgrammes par litre.

METHODES EMPLOYEES POUR LE DOSAGE DES DETERGENTS ANIONIQUES

Nous avons ensuite essayé et finalement adopté la méthode décrite par LONGWEL et MANIECE (47) avec quelques modifications.

Principe - On utilise la formation d'un complexe coloré:détergents anioniques sulfatés ou sulfonés-Bleu de Méthylène en solution alcaline tamponnée.
On extrait le complexe par le chloroforme et on le lave dans une solution acide de Bleu de Méthylène.
On détermine l'absorption de la coloration bleue de l'extrait chloroformique au spectrophotomètre (l'absorption maximum se situant à 6550 Å).

Réactifs - Solution tampon à pH 10 : dissoudre 10 grammes de phosphate disodique anhydre dans de l'eau distillée. Ajuster le pH à 10 par addition de soluté d'hydroxyde de sodium, compléter à un litre avec de l'eau distillée.

Solution de Bleu de méthylène : dissoudre 0,35 g de Bleu de Méthylène officinal dans de l'eau distillée, et compléter à un litre.

---

(63) SCHWARTZ A.M. et PERRY J.W. Chimie et Technologie des agents tensio-actifs Dunod Ed. 1955.
(53) MOORE W. KOLBERSON R.A. Anal. Chem. 28, 161, 1956.
(47) LONGWELL et MANIECE Analyst 80, 167-171, 1955

(x) Nous remercions M. le Professeur agrégé Moret qui nous a permis d'essayer cette technique dans son laboratoire.

- Acide sulfurique concentré dilué au 1/5 en volume.
- Chloroforme pur fraichement distillé et lavé à l'eau distillée.

Technique

1 - Verser, dans une ampoule à décantation de 250 ml, une prise d'essai de 100 ml d'eau à analyser (s'il s'agit d'eaux très polluées, ne prendre que 10 ml à cause des émulsions qu'on obtiendrait par la suite, par agitation avec le chloroforme). L'optimum est d'avoir une prise d'essai contenant entre 5 et 50 μ g de détergents anioniques.

- Compléter, si besoin est, à 100 ml avec de l'eau distillée.
- ajouter : 10 ml de solution tampon phosphatée pH 10
  5 ml de solution de Bleu de Méthylène
  15 ml de chloroforme.

2 - Mélanger et agiter par renversements successifs de l'ampoule environ 200 fois. Laisser reposer et verser la couche chloroformique dans une deuxième ampoule de 250 ml contenant déjà :

100 ml d'eau distillée
5 ml de solution de Bleu de Méthylène
0,5 ml d'acide sulfurique au 1/5.

3 - Mélanger le contenu de cette deuxième ampoule et agiter par renversements successifs environ 100 fois. Laisser reposer et verser la couche chloroformique dans un ballon jaugé de 25 ml en la faisant passer à travers un papier filtre préalablement imbibé de chloroforme.

4 - Répéter les épuisements selon 2-3 avec deux fois 5 ml de chloroforme et réunir les solutions chloroformiques.

5 - Compléter les extraits chloroformiques à 25 ml avec du chloroforme pur, et mesurer l'absorption de l'extrait chloroformique au spectrophotomètre à 6550 Å.

Remarques

Si dans la première ampoule il se produit une émulsion lors de l'agitation de la prise d'essai avec le chloroforme, on peut la détruire soit par centrifugation, soit par agitation avec l'extrémité aplatie d'une tige de verre.

- le chloroforme employé lors d'un dosage peut resservir après distillation.

- Il est important d'employer du Bleu de Méthylène officinal. Les essais effectués avec du Bleu de Méthylène R.A.L. spécial pour occulistique nous ayant conduit à des résultats défectueux par suite de l'apparition dans les extraits chloroformiques, d'une coloration parasite cyclamen.

Détermination quantitative

Dans cette technique, l'intensité de la coloration bleue obtenue dans l'extrait chloroformique s'est révélée proportionnelle à la quantité de détergents sulfatés ou sulfonés présents dans la prise d'essai. Nous avons pu établir des courbes de référence en déterminant l'intensité de la coloration en fonction de doses croissantes de détergents expertisés.

Lauryl Sulfate de Sodium - Le Lauryl Sulfate de Sodium que nous avons étudié est le produit pur à 100 % de concentration (x). A partir de ce produit pur, nous avons réalisé une dilution à 1/200.000 dans l'eau distillée, de telle sorte que 1 ml de cette solution contienne 5 µg de produit actif. Nous avons effectué différentes déterminations sur des prises d'essai successives contenant respectivement 5-10-15-20-25-30-40 et 50 µg de Lauryl Sulfate de Sodium (L.S.). La coloration obtenue était mesurée au spectrophotomètre à 6550 Å .

Résultats

Prise d'essai au départ 100 ml d'eau distillée contenant :	Densités optiques à 6550 Å après application de la méthode de LONGWEL.
0 µg de LS	0,018
5 µg de LS	0,067
10 µg de LS	0,097
15 µg de LS	0,143
20 µg de LS	0,190
25 µg de LS	0,234
30 µg de LS	0,279
40 µg de LS	0,364

"Teepol" : alkylsulfates sodiques secondaires - Le produit que nous avons étudié est celui qui est vendu dans le commerce préparé par Shell St Gobain et qui est déclaré contenir 21 % de produit "actif". A partir de ce "Teepol" et compte tenu de sa concentration, nous avons établi une courbe en procédant comme pour le Lauryl Sulfate de Sodium.

Résultats

Prise d'essai au départ 100 ml d'eau distillée contenant :	Densités optiques à 6550 Å après application de la méthode de LONGWEL
0 µg de Teepol actif	0,018
5 µg de Teepol actif	0,058
10 µg de Teepol actif	0,083
15 µg de Teepol actif	0,125
20 µg de Teepol actif	0,161
25 µg de Teepol actif	0,196
30 µg de Teepol actif	0,233
40 µg de Teepol actif	0,310
50 µg de Teepol actif	0,390

(x) livré par TOUZART et MATIGNON

"Sinnopon" : alkyl aryl sulfonate sodique - Le "Sinnopon" fabriqué par les établissements "Sinnova" est un alkyl aryl sulfonate de sodium dérivé de l'oxyde de diphényl (67). Le Sinnopon que nous nous sommes procuré est le produit technique et de ce fait, il contient de nombreuses impuretés et charges. Aussi avons nous été obligés de le purifier partiellement par : solution dans l'alcool absolu, séparation de l'insoluble et évaporation de la solution alcoolique. Nous avons recueilli le résidu que nous appellerons désormais Sinnopon purifié.

Résultats

Prise d'essai au départ 100 ml d'eau distillée contenant :	Densité optique au spectrophotomètre à 6550 Å après application de la méthode de LONGWEL
0 µg de Sinnopon purifié	0,018
5 µg de Sinnopon purifié	0,045
10 µg de Sinnopon purifié	0,075
15 µg de Sinnopon purifié	0,106
20 µg de Sinnopon purifié	0,138
25 µg de Sinnopon purifié	0,170
30 µg de Sinnopon purifié	0,204
40 µg de Sinnopon purifié	0,278
50 µg de Sinnopon purifié	0,375

Dobane J.N. sulfonate de sodium - Ce produit qui est également un alkyl aryl sulfonate de sodium est préparé par les Laboratoires de la Royal Dutch à Amsterdam. Il est susceptible de satisfaire aux exigences domestiques et industrielles. Ce Dobane J.N. sulfonate de sodium présenterait en outre l'avantage (selon les fabricants) (4) d'être décomposé rapidement par les bactéries contenues dans les eaux résiduaires.

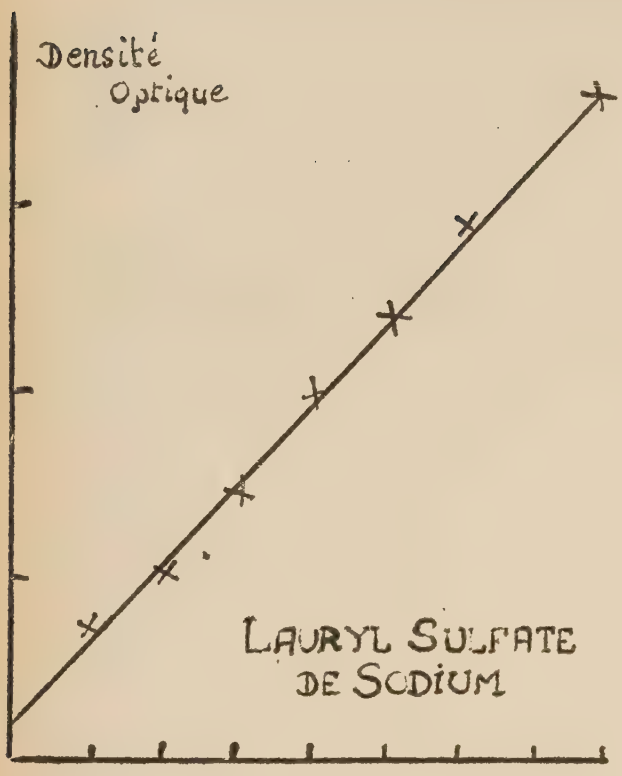
Nous nous sommes procuré ce produit à l'état pur grâce à l'amabilité des établissements Chimiotechnic qui en ont effectué la sulfonation.

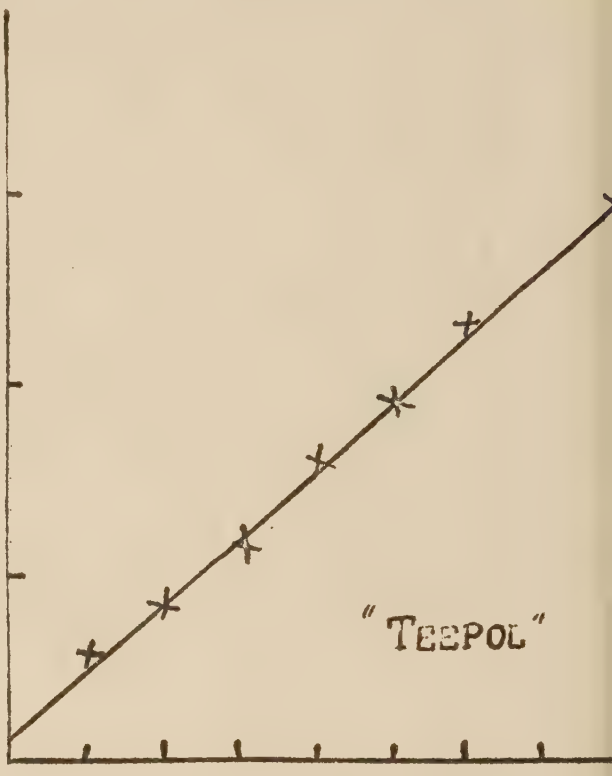
Résultats

Prise d'essai au départ 100 ml d'eau distillée contenant:	Densités optiques au spectrophotomètre à 6550 Å après application de la méthode de LONGWEL
0 µg de Dobane JN sulfonate	0,018
5 µg de Dobane JN sulfonate	0,052
10 µg de Dobane JN sulfonate	0,084
15 µg de Dobane JN sulfonate	0,115
20 µg de Dobane JN sulfonate	0,145
25 µg de Dobane JN sulfonate	0,180
30 µg de Dobane JN sulfonate	0,210
40 µg de Dobane JN sulfonate	0,286
50 µg de Dobane JN sulfonate	0,355

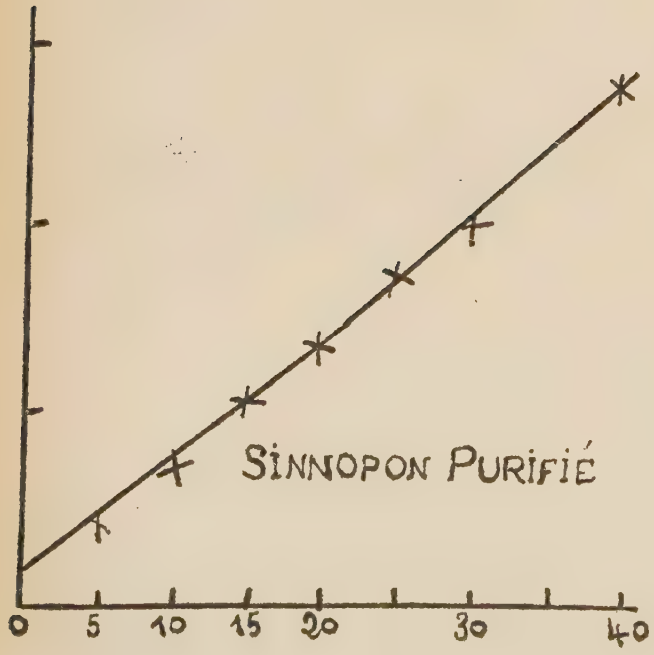
(67) SISLEY J.P. Index des huiles sulfonées et détergents modernes Edition Tintex Paris 1949.
(4) ANONYME Parf. Cosm. Sav. 9, 374, 1958.

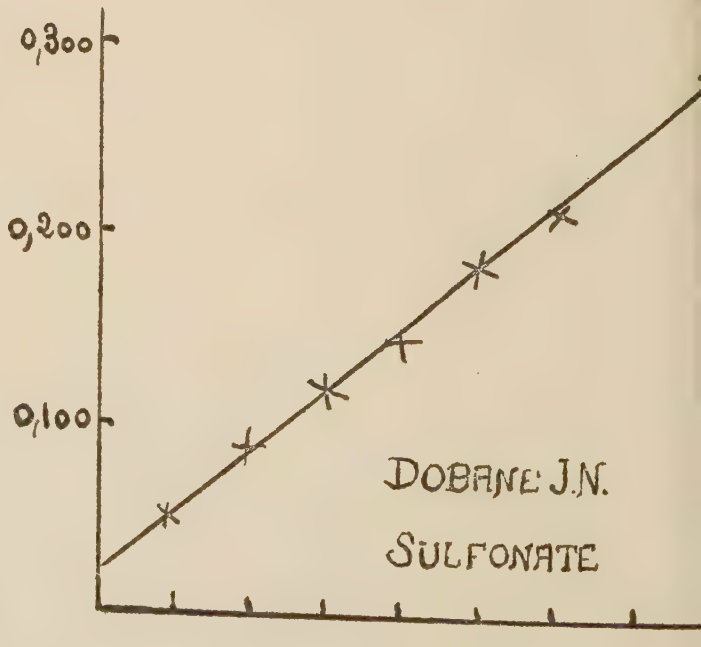
Dosage spectrophotométrique à 6550Å des détergents anioniques synthétiques par la méthode de LONGWEL





Quantité en µg dans la prise d'essai





L'ensemble de ces relations : densité optique du complexe Bleu de Méthylène-détergents anioniques sulfatés ou sulfonés/concentration, est reporté dans les graphiques du tableau page 24.

METHODES EMPLOYEES POUR LE DOSAGE DES DETERGENTS CATIONIQUES

Avec les détergents cationiques nous abordons une classe de produits beaucoup moins employés que les précédents. Certains d'entre eux cependant, de par leur action bactéricide sont couramment utilisés dans certaines industries (les laiteries en particulier). Ce sont les Ammoniums quaternaires. Il nous a donc paru nécessaire de trouver une méthode permettant leur dosage en très petite quantité.

La technique que nous avons utilisée est celle de CHARONNAT (17;5).

Principe

= Les ammoniums quaternaires donnent, en milieu alcalin, avec certains colorants anioniques, des combinaisons extractibles par les solvants organiques. La méthode est rendue quantitative par mesure de l'intensité de la coloration obtenue.

Réactifs

- Solution aqueuse d'Héliantine à 0,15 %
- Lessive de Soude (d = 1,33) diluée au demi
- Chloroforme RP
- Acide Chlorhydrique 2N

Technique

Dans une ampoule à décantation de 100 à 125 ml, on verse successivement :

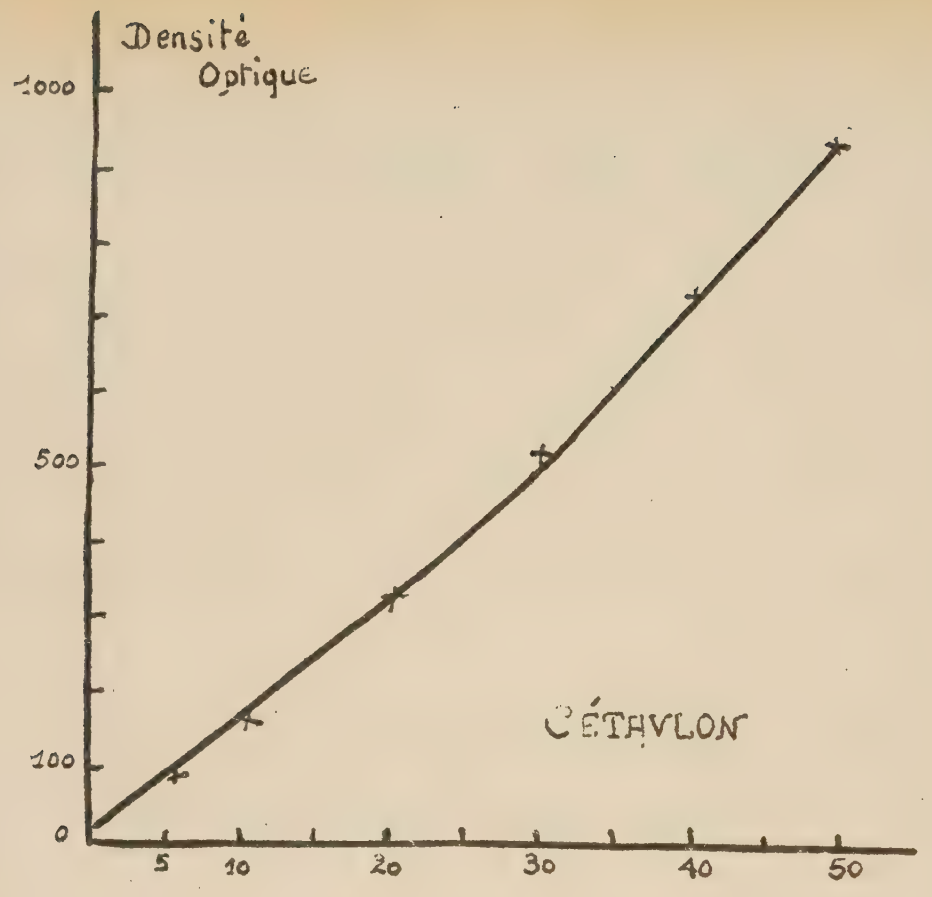
- eau à analyser ..... 50 ml
- solution d'Héliantine ..... 0,5 ml
- NaOH au 1/2 ..... 1 ml
- CHCl3 ..... 20 ml

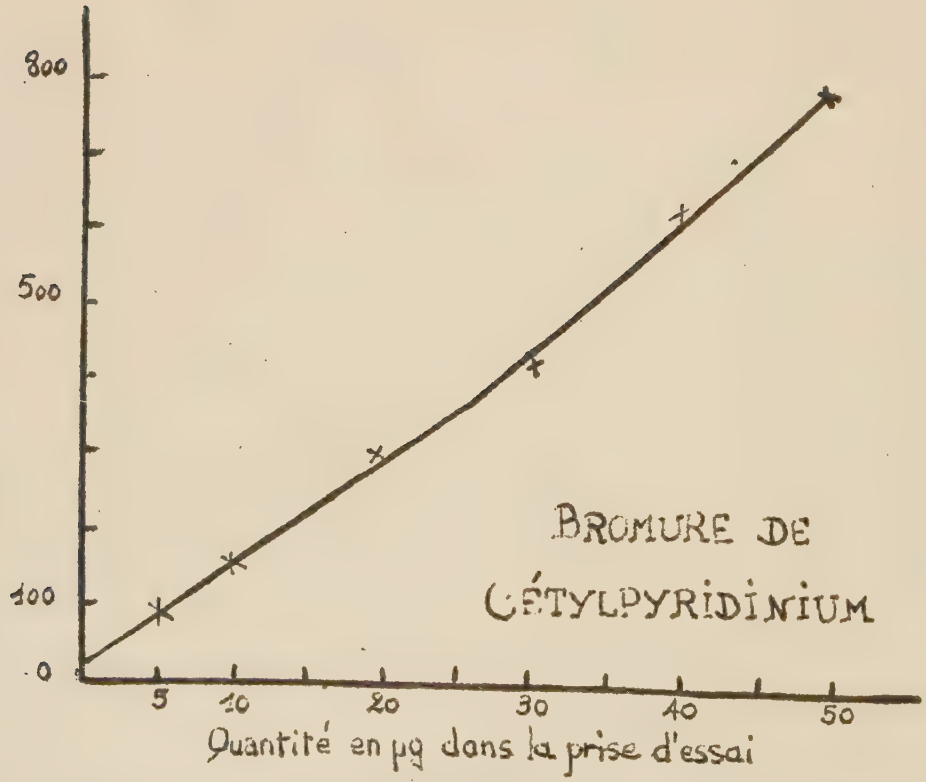
On agite vigoureusement environ 3 minutes.

On laisse reposer. La couche chloroformique est alors versée dans une deuxième ampoule à décantation dans laquelle on l'agite avec 5 ml d'Acide Chlorhydrique 2N. On laisse reposer; la couche supérieure chlorhydrique se colore en rouge et on détermine sa densité optique au spectrophotomètre à 5080 Å.

---

(17) CHARONNAT et Coll. A.P.F. 15, 673-676, 1957.
(5) AUERBACH M.E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 739, 1944





Dosage spectrophotométrique à 5080 Å des ammoniums quaternaires par la méthode de CHARONNAT.

Détermination quantitative

A partir de cette méthode, nous avons établi des courbes de référence pour certains produits. Le Cétavlon et le Bromure de Cétylpyridinium sont les deux agents cationiques que nous avons étudiés. Nous avons établi des courbes de référence en mesurant l'intensité de la coloration obtenue, en fonction de doses croissantes de chacun de ces produits.

CETAVLON

Prise d'essai au départ 50 ml d'eau distillée contenant :	Densités optiques au spectrophotomètre à 5080 Å après application de la méthode de CHARONNAT.
0 µg de Cétavlon	0,023
5 µg de Cétavlon	0,094
10 µg de Cétavlon	0,170
20 µg de Cétavlon	0,326
30 µg de Cétavlon	0,515
40 µg de Cétavlon	0,710
50 µg de Cétavlon	0,930

Bromure de Cétylpyridinium

0 µg de Br^- de Cétylpyridinium	0,023
5 µg de "	0,088
10 µg de "	0,150
20 µg de "	0,283
30 µg de "	0,440
40 µg de "	0,620
50 µg de "	0,800

CHAPITRE DEUXIEME

DOSAGE ET ETUDE DE LA STABILITE DES DETERGENTS CONTENUS DANS LES EAUX (égouts, Rhône, Saône)

DOSAGE DES DETERGENTS DANS LES EAUX D'EGOUTS LYONNAISES

Les eaux d'égouts que nous avons analysées étaient portées au laboratoire sitôt le prélèvement effectué (x). Il ne s'écoulait pas plus d'une heure entre le moment où l'eau était captée et celui où le dosage était mis en route. Les dosages étaient faits en triple exemplaire, et comme résultat final, nous avons pris la moyenne. L'eau était ensuite conservée au réfrigérateur afin d'éviter toutes transformations susceptibles de modifier la teneur en détergent.

Nous avons pu ainsi pratiquer des dosages sur des eaux d'égouts d'origine très différentes : industrielles ou domestiques.

Egouts du Cours Lafayette

(Tous les résultats sont exprimés en Dobane JN Sulfonate de Sodium).

Prélèvement effectué le 13/1/59 à 9 heures 30, rue de la Viabert, à l'angle de la Rue Bellecombe.

Détergents anioniques pour 100 ml

- 308 µg)
- 300 µg) 308
- 316 µg)

La quantité de détergents cationiques contenus dans les eaux d'égoûts s'étant révélée pratiquement nulle, nous ne nous intéresserons désormais qu'aux détergents anioniques.

Egouts de l'Avenue Berthelot

Le prélèvement est effectué Avenue Berthelot à l'angle de la rue Raulin. Cet égout dessert un quartier surtout industriel et son débit moyen est de 215.000 m3/24 h.

Détergents anioniques pour 100 ml

Le 14/1/59 à 10 h.

- 260 µg)
- 265 µg) 265
- 270 µg)

Le 21/1/59 à 9 h.30

- 312 µg)
- 310 µg) 310
- 308 µg)

(x) Grâce à l'amabilité du service des Eaux de la Ville de Lyon nous avons pu obtenir des échantillons frais.

Egouts du quai de Serin

Le prélèvement est effectué près du Pont de Serin.

Détergents anioniques pour 100 ml

Le 16/1/59 à 9 h.30		Le 23/1/59 à 9 h.1/4	
- 116 µg - 120 µg - 124 µg	120	- 108 µg - 103 µg - 113 µg	108

Egouts du Pont Mouton

Le prélèvement est effectué sur la Place, à côté du Pont Mouton, rive droite.

Détergents anioniques pour 100 ml

Le 24/1/59 à 10 h.30		Le 27/1/59 à 10 h.	
- 350 µg - 340 µg - 360 µg	350	- 345 µg - 350 µg - 355 µg	350

Egouts de la rive droite de la Saône

Le prélèvement est effectué à la sortie du collecteur de la rive droite de la Saône, sous le Pont du chemin de fer de Perrache. Les eaux correspondent au quartier de Vaise et aux habitations de la rive droite (zône plutôt industrielle).

Détergents anioniques pour 100 ml

Le 3/2/59 à 9 h.		Le 10/2/59 à 9 h.15	
- 108 µg - 102 µg - 114 µg	108	- 100 µg - 104 µg - 97 µg	100

T A B L E A U

Lieu du prélèvement	Date et heure du prélèvement -	Détergents anioniques par m3
Cours Lafayette	13/1/59 - 9 h.30	3,08 g
Quai de Serin	16/1/59 - 9 h.30 23/1/59 - 9 h.15	1,20 g 1,08 g
Avenue Berthelot	14/1/59 - 10 h. 21/1/59 - 9 h.30	2,60 g 3,10 g
Pont Mouton	24/1/59 - 10 h.30 27/1/59 - 10 h.	3,50 g 3,50 g
Rive droite de la Saône	3/2/59 - 9 h. 10/2/59 - 9 h.15	1,08 g 1,00 g

DOSAGE DES DETERGENTS DANS LES EAUX DU RHONE ET DE LA SAONE A LYON

La quantité de détergents en solution dans les eaux de rivière est, pour le moment encore assez faible, et de ce fait, il ne nous a pas été possible de les doser directement. Il faut donc trouver un procédé permettant la concentration des détergents dans la solution à analyser.

Cette concentration peut se réaliser par évaporation, mais ce procédé est long et peu précis. Nous avons pensé alors à l'adsorption et nous avons cherché une substance capable d'adsorber quantitativement les détergents en solution, et susceptible de les restituer ultérieurement en vue du dosage.

Choix de l'adsorbant

Nous nous sommes tout d'abord adressés au talc, mais nous avons constaté que ce produit n'avait aucun pouvoir adsorbant vis à vis des détergents en solution. Le charbon activé par contre (charbon végétal activé Prolabo) nous a donné des résultats satisfaisants, ainsi que nous le montre l'expérience décrite ci-dessous.

A un litre d'eau distillée contenant 1000 μg de Lauryl sulfate, nous ajoutons 0,20 g de charbon activé. Nous agitons vigoureusement. Après centrifugation et séparation du charbon un dosage montre qu'il n'y a plus de détergent dans la solution. Le Lauryl Sulfate a donc été adsorbé quantitativement. La même expérience réalisée successivement avec le Teepol, le "Dobane" JN sulfonate, le "Sinnopon" purifié a donné des résultats identiques.

Elution du Charbon Activé

Après cette adsorption, il nous faut trouver un procédé permettant de faire restituer au charbon activé tout le détergent qu'il a adsorbé.

- Nous avons pensé qu'il était peut - être possible de doser directement le détergent adsorbé en mettant le charbon en suspension dans l'eau distillée et en appliquant la méthode de LONGWEL. Ce procédé ne nous a permis de doser que le tiers du détergent adsorbé.

- Nous n'avons obtenu aucun résultat par ébullition prolongée du charbon activé avec la solution tampon au PO4HNa2 qui sert de réactif dans la méthode de LONGWEL.

- L'épuisement au Soxhlet du charbon activé par le Méthanol, selon la méthode de BERNARD (8) ne permet de doser que 60 % du détergent adsorbé.

Méthode employée - La méthode que nous avons utilisée pour réaliser l'élution du charbon est celle préconisée par une équipe de chercheurs américains (69).

---

(8) BERNARD M. DUFOUR J. Rev. Prod. Chim. 59, 7-8, 1956.

(69) SUBCOMMITTEE An.Chem. 28, 1827, 1956.

Principe - Elution en milieu alcalin et à chaud par le benzène méthanol.

Technique - Après adsorption des détergents contenus dans une solution aqueuse, introduire le charbon dans un ballon de verre de 150 ml et ajouter :
- 33,3 ml de Benzène pur exempt de Thiofène
- 28 ml de CH_3OH
- 5,3 ml de KOH Alcoolique 0,5N

- Ebullition une heure au réfrigérant à reflux.

- Laisser refroidir; centrifuger, verser le surnageant dans un ballon de 200 ml.

- Pratiquer une deuxième extraction sur le charbon en employant les mêmes quantités de solvant et en faisant bouillir au réfrigérant à reflux de nouveau 1 heure.

- Laisser refroidir. Centrifuger. Ajouter le surnageant à celui provenant de la première extraction.

- Evaporer les solutions extractives sous vide jusqu'à siccité complète.

- Reprendre le résidu par 50 ml d'eau chaude, et doser le détergent contenu dans cette solution.

Remarque - Les doses de solvant indiquées pour les extractions correspondent à 1g de charbon activé. Il est donc nécessaire de les adapter à la quantité de charbon que l'on veut traiter.

Nous avons appliqué cette méthode aux différents détergents que nous avons en notre possession. Elle permet de restituer environ 95 % du détergent adsorbé par le charbon activé.

Dosage proprement dit

La technique précédemment exposée est ainsi appliquée :

- A un litre d'eau du Rhône ou de la Saône, recueillie à Lyon, ajouter 1 g de charbon activé (charbon végétal activé Prolabo). Agiter vigoureusement environ 5 minutes, centrifuger. Le charbon séparé est élué par la méthode décrite précédemment, et le détergent libéré est dosé selon la technique de LONGWEL.

Résultats - Ils sont exprimés en Dobane sulfonate de Sodium.

Eau du Rhône : Le prélèvement est effectué Pont Pasteur, c'est-à-dire en aval de la ville de Lyon, au milieu du Rhône, à un mètre de profondeur.

Détergents anioniques

Le 20/5/59 à 14 h. : 30 µg/p.litre soit 30mg/m3

Le 27/5/59 à 9 h. : 25 µg/litre soit 25mg/m3

Eau de la Saône : Le prélèvement est effectué au barrage de la Mulatière, rive gauche, à une dizaine de mètres du bord.

Détergents anioniques.

Le 21/5/59 à 14 h. : 111 µg/litre soit 111mg/m3

Le 28/5/59 à 9 h. : 125 µg/litre soit 125mg/m3

STABILITE DES DETERGENTS ANIONIQUES DANS LES EAUX D'EGOUTS

Selon certains auteurs (36; 33; 62), il existe dans les eaux d'égouts des bactéries susceptibles de dégrader les molécules de détergents. Les expériences que nous avons réalisées ont pour but de contrôler cette opinion.

Dans une première partie nous suivrons l'évolution quantitative des détergents présents à l'origine dans différentes eaux d'égouts.

Dans une deuxième partie, nous étudierons l'évolution de certains détergents ajoutés à une eau d'égout.

Stabilité des détergents anioniques initiaux

Nous n'étudierons que les détergents anioniques, les détergents cationiques étant en quantité trop faible dans les eaux d'égouts.

Technique - Nous prélevons 1.500 l d'eau d'égouts et nous dosons immédiatement les détergents anioniques présents.

- Nous versons le restant du prélèvement dans une fiole d'Erlenmeyer de deux litres que nous abandonnons débouchée, à température ambiante.

- tous les deux jours, nous dosons la quantité de détergent restant.

Résultats - Les résultats (Cf Tableau suivant) montrent que la quantité de détergents présents dans les eaux d'égouts, diminue régulièrement les premiers jours; elle se stabilise aux environs du sixième jour, et demeure ensuite constante.

TABLEAU - Les résultats sont exprimés en Dobane JN Sulfonate pour 100ml d'eau d'égouts.

Echantillon 1 : Eau d'égouts prélevée à la sortie du collecteur de la rive droite de la Saône (près du pont du chemin de fer de Perrache).

Echantillon 2 : Eau d'égouts prélevée quai de Serin (près du pont de Serin).

Echantillon 3 : Eau d'égouts prélevée vers le Pont Mouton (rive gauche de la Saône).

Quantité de détergent présent	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
A l'origine	108 µg	130 µg	328 µg
2 jours après	100 µg	115 µg	294 µg
4 jours après	90 µg	108 µg	288 µg
6 jours après	74 µg	107 µg	274 µg
8 jours après	76 µg	105 µg	274 µg
10 jours après	74 µg	107 µg	274 µg

(36) HAMMERTON C. J.Appl.Chem. 5, 517, 1955
(33) GILL M.C. J. Inst.San.Eng. 53, 123-128, 1954
(62) SAWYER C.N. BOGAN R.H. SIMPSON J.R. Ind.Eng.Chem. 48 236-240,1956

STABILITE DE DIFFERENTS DETERGENTS AJOUTES A UNE EAU D'EGOUTS -

L'expérience précédente nous a permis de constater l'assez grande stabilité des différents détergents anioniques contenus dans les eaux d'égouts. Nous allons suivre à présent l'évolution de certains détergents ajoutés, à des doses connues dans une eau d'égouts.

Technique - Dans cinq fioles d'Erlenmeyer de 2 litres, nous versons un litre d'eau dégouts, prélevé récemment et dont nous connaissons la teneur exacte en détergents anioniques, grâce à un dosage préalable.
La première fiole d'Erlenmeyer est abandonnée ainsi.
Dans la deuxième, nous ajoutons 300 µg, pour 100ml d'eau d'égouts, de Lauryl sulfate de sodium.
Dans la troisième, nous ajoutons la même quantité de Teepol.
Dans la quatrième, nous ajoutons la même quantité de "Sinnopon"purifié.
Dans la cinquième, nous ajoutons la même quantité de "Dobane" JN sulfonate de sodium.

Toutes ces fioles sont alors abandonnées au repos, débouchées et à la température du laboratoire. Par des dosages réguliers, nous suivons l'évolution des différents détergents que nous avons ajoutés.

Résultats-L'eau d'égouts utilisée a été prélevée quai de Serin et elle contenait au départ, pour 100 ml, 123 µg de détergents anioniques, exprimés en Dobane JN sulfonate.

TABLEAU - Les résultats sont donnés pour 100 ml d'eau d'égouts.

	FIOLE N°1 témoin	FIOLE N°2 Lauryl sulf.	FIOLE N°3 Teepol	FIOLE N°4 Sinnopon	FIOLE N° 5 Dobane sulf.
Dosage immédiat des l'addition des détergents	123 µg	420 µg	420 µg	420 µg	420 µg
2 jours après	100 µg	150 µg	178 µg	375 µg	390 µg
4 jours après	83 µg	106 µg	116 µg	353 µg	375 µg
6 jours après	(70) µg	(73) µg	80 µg	338 µg	365 µg
8 jours après	(71) µg	(70) µg	(72) µg	330 µg	360 µg
10 jours après	(70) µg	(70) µg	(70) µg	330 µg	361 µg

De ces résultats, il ressort que :

- l'eau d'égouts pure, comme nous l'avions déjà constaté, au bout de six jours, a une concentration en détergents qui parait demeurer constante.

- le Lauryl sulfate ajouté à l'eau d'égouts parait complètement détruit en six jours, si l'on veut bien admettre que les 73 µg restant, correspondent à ceux de l'eau d'égouts initiale.

- Le Teepol un peu plus résistant, disparaît complètement en 8 jours.

- Le Sinnopon purifié est très peu détruit.

- Le Dobane JN sulfonate reste parfaitement intact. En 10 jours, on a, pour 100 ml de solution, une diminution de 60 μg ce qui correspond à la destruction des détergents contenus au départ dans cette eau d'égouts.

Il ressort de là, que s'opposent nettement les alkyl sulfates (primaires comme le Lauryl sulfate, ou secondaires comme le Teepol)qui subissent progressivement la dégradation biologique, et d'autre part, les alkyl aryl sulfonates (Sinnopon et Dobane sulfonate) dont la persistance est à peu près intacte après 10 jours.

Dans les différentes eaux d'égouts que nous avons analysées, les détergents détruits par l'oxydation biologique représentent seulement 20 % du total. Nous pouvons donc, avec quelques probabilités, en déduire que 80 % des détergents présents dans ces eaux, sont des alkyl-aryl-sulfonates.

CHAPITRE TROISIEME

ESSAI D'ELIMINATION DES DETERGENTS EN SOLUTION

Les effluents industriels ou domestiques déversent dans les rivières des quantités de plus en plus importantes de "Syndets"; ce phénomène se traduit souvent par l'apparition d'énormes plaques de mousse, diversement colorées, à la surface des eaux. On conçoit les efforts réalisés en vue de trouver des moyens permettant l'élimination des détergents avant leur arrivée dans les fleuves.

Notre expérience, précédemment relatée,nous a conduit, hélas, à constater que la grande majorité des détergents actuellement employés c'est-à-dire surtout les alkyl-aryl-sulfonates n'étaient que peu détruits par les bactéries contenues dans les eaux d'égouts.

Nous avons donc envisagé la possibilité d'éliminer les détergents en solution soit par adsorption, soit par oxydation.

ELIMINATION PAR ADSORPTION

1) Adsorption par différentes substances ajoutées à la solution de détergent.

Nous avons étudié différents types de substances adsorbantes, et leur activité fut essayée sur deux types de détergents anioniques : le Lauryl Sulfate de Sodium (alkyl sulfate) et le Dobane JN Sulfonate (alkyl aryl sulfonate) dont le dosage en solution était pratiqué avant et après contact avec l'adsorbant.

Nous avons envisagé successivement : les charbons, des "terres adsorbantes", divers gels, des argiles alluvionnaires et l'humus.

- les charbons : le charbon activé, comme nous l'avons constaté lors du dosage des tensio-actifs dans les eaux de rivière, adsorbe presque quantitativement les détergents anioniques en solution. Nous avons pensé obtenir des résultats peut-être intéressants avec des substances brutes plus abordables pratiquement :
  - le charbon de bois ordinaire,
  - le coke,
  - la suie d'anthracite préalablement lavée à l'alcool et à l'éther, et séchée.

Technique : A un litre d'eau distillée contenant une quantité connue de détergent (2000 µg environ) ajouter 1g de la substance adsorbante à examiner (le charbon de bois et le coke sont préalablement triturés au mortier et passés sur un tamis en cuivre de 10 mailles par cm.). Après une agitation manuelle d'environ 10 minutes, centrifuger et doser le détergent restant en solution.

Résultats

Adsorbant	Quantité d'adsorb. par litre	Détergent employé	Qté de détergent présent en µg par litre		% d'adsorption
			Avant adsorption	Après adsorption	
Charbon végétal activé	0,5 G	Lauryl Sulf.	2100	0	100 %
	0,5 G	Dobane Sulf.	1990	10	>99 %
Charbon de bois en poudre	1 G	Lauryl Sulf	2000	1450	27,5 %
	1 G	Dobane Sulf.	2000	1600	20 %
Coke en poudre	1 G	Lauryl Sulf.	2000	1850	7,5 %
	1 G	Dobane Sulf.	2020	2000	1 %
Suie d'anthracite en poudre	1 G	Lauryl Sulf.	1800	1760	2,2 %
	1 G	Dobane Sulf.	1960	1950	<1 %

Le charbon activé adsorbe quantitativement les détergents anioniques en solution ; le charbon de bois ordinaire ne donne que des résultats médiocres-20à27 %. Quant au coke et à la suie, leur activité est très faible. Il faut cependant remarquer que le Lauryl Sulfate de sodium, dans tous les cas, est adsorbé selon un pourcentage supérieur à celui du Dobane Sulfonate de sodium.

- Les terres dites adsorbantes -

Après les charbons, nous avons étudié le pouvoir adsorbant de produits industrialisés comme adsorbants en d'autres domaines : Bentonites, argiles spéciales, alumine pour chromatographie et également le talc.

La technique est identique à la précédente : agitation de la solution de détergents avec une petite quantité d'adsorbant (1g), centrifugation et dosage du détergent restant en solution.

Nous avons envisagé successivement :

- Floridin : Earth natural BDH
- Bentonite (Prolabo)
- Terre à Foulon Fuller's earth B.D.H.
- Bentonyl (Société française des glycérines)
- Alumine pour chromatographie (Prolabo)
- Talc

Résultats

Adsorbant	Quantité d'adsorbant par litre	Détergent employé	Qté de détergent présent en µg par litre avant adsorption	Qté de détergent présent en µg par litre après adsorption	% d'adsorption
Floridin	1g	Lauryl sulf.	1080	972	10 %
	1g	Dobane sulf	980	880	10 %
Bentonite	1g	Lauryl sulf	1110	1100	<1 %
	1g	Dobane sulf	920	912	<1 %
Terre à Foulon	1g	Lauryl sulf	1110	1080	2,7 %
	1g	Dobane sulf	920	908	1,3 %
Bentonyl	1g	Lauryl sulf	1080	1068	>1 %
	1g	Dobane sulf	980	974	<1 %
Alumine pour chromato	1g	Lauryl sulf	1055	1040	>1 %
	1g	Dobane sulf	1055	1040	>1 %
Talc	1g	Lauryl Sulf	1860	1840	>1 %
	1g	Dobane sulf	1860	1850	<1 %

Ces essais nous montrent que ces terres adsorbantes sont inefficaces sur la retenue de ces deux types de détergents anioniques.

- Différents produits chimiques et minéraux - A la suite des terres adsorbantes, nous avons essayé différentes substances, du type alluvionnaire (sable, boue d'étangs des Dombes) ou d'évolution biologique (humus d'horticulteur) ou d'origine chimique (sesquioxyde de fer).

La technique est la même que pour les essais précédents :

Résultats

Adsorbant	Quantité d'adsorbant par litre	Détergent employé	Qté de détergent présent en µg par litre avant adsorption	Qté de détergent présent en µg par litre après adsorption	% d'adsorption
Sable	1g	Lauryl Sulf.	2000	1850	7,5 %
	1g	Dobane Sulf.	2020	2000	1 %
Humus	1g	Lauryl Sulf.	1320	1080	18,2 %
	1g	Dobane Sulf.	1320	1208	8,5 %
Boue d'étang des Dombes	1g	Lauryl Sulf.	2000	1660	17 %
	1g	Dobane Sulf.	2000	1700	15 %
Sesquioxyde de Fe Codex 1937	1ml	Lauryl Sulf.	1780	1620	8,98 %
	1ml	Dobane Sulf.	2000	1940	3 %
Sesquioxyde de Fe desséché à l'air	1g	Lauryl Sulf.	1320	1080	18 %
	1g	Dobane Sulf.	1320	1200	9 %

Comme on peut le constater, l'humus et les boues d'étangs manifestent une adsorption qui n'est pas négligeable et qui est indépendante d'une action biologique, étant donnée la rapidité des opérations.

2) Adsorption par formation d'un précipité au sein même de la solution

Après avoir envisagé l'adsorption des détergents en solution par différentes substances, nous allons essayer, dans les expériences suivantes, de les éliminer par fixation sur un précipité formé au sein même de la solution.

a) élimination par formation dans la solution d'un précipité de carbonate de Plomb.

Technique - Dans 500 ml d'eau ordinaire contenant une quantité déterminée de détergent, nous ajoutons quelques ml d'une solution d'Acétate de Plomb au 1/10. Il se forme aussitôt un abondant précipité dû à la formation de Carbonate de Plomb. Après agitation et centrifugation, nous dosons la quantité de détergent restant dans le surnageant.

Résultats - Dans tous les cas, l'expérience a été réalisée sur une solution de détergent de 500 ml.

Adsorbant	Nombre de ml d'acétate Pb au 1/10° ajoutés	Détergent en solution	Quanté de détergent en solution		% d'adsorption
			Avant adsorption	Après adsorption	
Précipité de CO_3Pb	2 ml	Lauryl Sulf.	1010 µg	1000 µg	< 1 %
		Dobane Sulf.	1100 µg	1090 µg	< 1 %
	10 ml	Lauryl Sulf.	1010 µg	800 µg	20,7%
		Dobane Sulf.	1100 µg	960 µg	12,7%

D'après ces résultats, on peut constater que, même avec des quantités assez élevées d'Acétate de Plomb, le pourcentage d'adsorption reste faible.

b) adsorption par formation d'un précipité colloïdal de Sulfate de Baryum.

Technique - Le précipité de Sulfate de Baryum est obtenu en ajoutant à une solution de détergent de titre connu, une certaine quantité de chlorure de Baryum (en solution à 1/10) et quelques gouttes d'acide Sulfurique concentré. Après agitation et centrifugation, nous dosons le détergent restant dans la solution limpide.

L'expérience a été réalisée successivement avec du Lauryl Sulfate et du Dobane Sulfonate en solution dans 500 ml d'eau distillée.

Résultats

Adsorbant	Nombre de ml de solution de Cl2Ba au 1/10° ajoutés	détergent en solution	Quantité de détergent en solution Avant adsorption	Après adsorption	% d'adsorption
Précipité de SO4Ba	2 ml	Lauryl Sulf.	1010 µg	990 µg	< 2 %
		Dobane Sulf.	1010 µg	1000 µg	< 1 %
	10 ml	Lauryl Sulf.	1010 µg	900 µg	10,8%
		Dobane Sulf.	1100 µg	1010 µg	8 %

Comme dans l'expérience précédente, même avec des doses importantes de Chlorure de Baryum, la quantité de détergent éliminé est très faible.

Conclusion -

Le charbon activé adsorbe quantitativement les détergents anioniques en solution, mais son emploi est surtout du domaine du laboratoire.

Parmi les adsorbants plus abordables au point de vue industriel, on peut citer le charbon de bois, l'humus, les boues d'étangs (des Dombes) qui présentent une activité non négligeable, puisqu'elles permettent d'éliminer environ 20 % des détergents anioniques en solution.

ESSAI D'ELIMINATION DES DETERGENTS EN SOLUTION PAR DESTRUCTION DE LEUR MOLECULE

Les propriétés détergentes, moussantes, émulsionnantes des tensio-actifs en solution sont essentiellement liées à la présence, sur une longue chaine ou sur un cycle porteur d'une longue chaine alkyl, d'un groupement terminal carboxylique (savon) ou sulfaté (alkyl sulfate) ou sulfoné (alkyl aryl sulfonates). Nous allons rechercher s'il est possible, par oxydation, de couper ces longues chaines, ou de "décrocher" ces radicaux acides terminaux afin de faire perdre à la molécule ses caractères tensio-actifs spécifiques.

Oxydation par l'oxygène

Action de l'oxygène seul - Nous avons fait barboter de l'oxygène dans une solution titrée de Lauryl Sulfate et de Dobane sulfonate pendant 15 minutes, à raison de 0,5 litre/minute et nous avons constaté qu'aucune diminution de concentration ne se produisait.

Résultats - La solution de départ contenant le détergent est de 200 ml.

LAURYL SULFATE DE SODIUM présent en solution		% d'élimination	DOBANE SULFONATE DE SOD. présent en solution		% d'élimin.
au départ	après traitement		au départ	après traitement	
500 µg	500 µg	0	500 µg	500 µg	0
1000 µg	1000 µg	0	1000 µg	1000 µg	0
1500 µg	1500 µg	0	1500 µg	1500 µg	0

L'oxygène seul ne semble pas atteindre le but visé.

- Action de l'oxygène en présence de Charbon activé et de Sulfate de cuivre. En solution aqueuse, les détergents sont adsorbés quantitativement par le charbon activé. Aussi avons-nous pensé qu'il était peut-être possible, à la faveur de cette adsorption, d'oxyder les tensio-actifs par l'oxygène en présence d'un catalyseur tel que le sulfate de Cuivre, connu pour son action favorisante.

Nous avons adopté la technique suivante :

A un litre d'au distillée contenant en solution une quantité déterminée de Lauryl Sulfate, nous ajoutons 0,20g de charbon végétal activé et 0,5ml d'une solution de Sulfate de Cuivre à 10%. Nous faisons barboter de l'oxygène dans cette solution pendant 15 minutes, à raison de 0,5 l/mn. Nous centrifugeons et nous dosons le détergent restant en solution et le détergent adsorbé par le charbon après élution selon le procédé vu pages 30 et 31.

Résultats

	Essai N° 1	Essai N° 2	Essai N° 3
Détergent présent au départ en µg	3100	2990	3237
Après traitement			
Détergent restant en solution	375	400	340
Détergent dosé après élution	1975	1790	2075
Quantité de détergent oxydé	750	800	822
Pourcentage d'oxydation	24,2 %	26,7 %	25,3 %

Ces résultats nous montrent le rôle très efficace du Cuivre dans l'oxydation par l'oxygène de ces molécules de détergents dont environ 25 % ne sont plus dosables.

- Action de l'oxygène en présence de Bentonite et de Sulfate de Cuivre. Nous nous sommes demandé si le charbon activé, adsorbant puissant, en fixant trop fortement les molécules de détergents en solution, ne pouvait pas gêner leur oxydation ultérieure. Aussi, dans cette expérience l'avons nous remplacé par de la Bentonite qui, nous l'avons vu, a un pouvoir adsorbant insignifiant vis à vis des tensio-actifs anioniques en solution, mais qui peut jouer le rôle de support favorisant ainsi

leur oxydation par l'oxygène, en présence de Sulfate de Cuivre comme catalyseur.

La technique est la même que dans le cas précédent, en remplaçant le charbon activé par 1g de Bentonite.

Résultats - Les expériences suivantes ont été réalisées avec le Lauryl Sulfate de Sodium en solution dans un litre d'eau distillée.

	Essai N° 1	Essai N° 2	Essai N° 3
Lauryl Sulfate présent initialement dans la solution	3530 µg	3100 µg	2980 µg
Lauryl Sulfate restant en solution après traitement	3110 µg	2850 µg	2705 µg
% d'oxydation	11,8 %	8 %	9,2 %

L'oxydation des détergents en solution, en présence de Bentonite, n'est que très limitée.

- Action de l'oxygène en présence de coke et de Sulfate de Cuivre - Nous avons alors choisi une autre substance, le coke, de pouvoir adsorbant intermédiaire entre la bentonite et le charbon activé pour jouer le rôle de support favorable aux oxydations. Cependant les résultats n'ont pas été meilleurs, puisque 10 % seulement de Lauryl Sulfate en solution ont été éliminés.

Conclusion - L'oxygène, même en présence de catalyseur au Cuivre ne semble pas avoir une action suffisante pour altérer d'une manière intéressante les molécules de détergent en solution, mais on peut supposer que les peroxydes ou hydroperoxydes pourront être plus efficaces que l'oxygène moléculaire.

- Oxydation par des peroxydes en présence de Sulfate de Cuivre.

Etant donné le caractère lipidique de ces détergents, nous avons pensé utiliser d'abord l'action d'hydroperoxydes organiques, et notamment l'hydroperoxyde d'Ethyl déjà connu au laboratoire pour ses propriétés oxydantes.

- Oxydation par des peroxydes contenus dans l'éther

A un litre d'eau distillée contenant une quantité déterminée de Lauryl sulfate en solution, nous avons ajouté 6ml d'un éther très riche en peroxydes, et 0,5ml d'une solution de Sulfate de Cuivre à 10%. Puis, pendant 1/4 d'heure, nous avons fait barboter de l'air dans cette solution, à raison de 1 litre/minute.

Voici les résultats que nous avons obtenus, avec les différentes solutions de Lauryl Sulfate examinées.

Résultats

	Essai N° 1	Essai N°2	Essai N°3
Lauryl Sulfate présent initialement dans la solution	2640 µg	3480 µg	3100 µg
Lauryl Sulfate restant dans la solution après traitement	2400 µg	3300 µg	2880 µg
Pourcentage d'oxydation	9 %	5 %	7 %

Comme on peut le constater, 7 % seulement de Lauryl Sulfate sont oxydés. Nous avons donc envisagé d'étudier l'activité d'un autre hydroperoxyde organique.

- Oxydation par l'hydroperoxyde de Benzoyl - L'hydroperoxyde de Benzoyl présente le gros inconvénient d'être insoluble dans l'eau, or les détergents se trouvent généralement en solution aqueuse. Nous avons essayé de tourner la difficulté en dissolvant le peroxyde dans l'éther et en ajoutant ensuite cet éther à la solution aqueuse de détergent en présence de Sulfate de Cuivre. Cependant, au cours de l'expérience, nous nous sommes aperçus que l'oxydation du "syndet" en solution se réalisait très mal, car sitôt l'éther évaporé, le peroxyde reprécipitait en gros grains, et de ce fait son rôle était assez réduit. Aussi, pour réaliser au maximum la dispersion du peroxyde de Benzoyl dans la solution aqueuse de détergent, phase dans laquelle il est insoluble, avons nous pensé le fixer auparavant par adsorption sur un support déjà étudié : la Bentonite, le charbon de bois et le charbon végétal activé.

Technique - 0,20 g de peroxyde de Benzoyl est dissous dans 5 ml d'éther. On ajoute alors à cette solution éthérée 1g de la substance adsorbante étudiée (Bentonite, charbon de bois ou charbon activé). On mélange, on laisse évaporer l'éther, et le résidu est ajouté à une solution aqueuse de Lauryl sulfate (300 ml) en présence de sulfate de cuivre (0,5ml d'une solution à 10 %). On fait barboter de l'air comprimé 15 minutes (débit 1l/mn) et on dose la quantité de détergent restant en solution.

Résultats

Support Bentonite	Essai N° 1	Essai N° 2	Essai N° 3
Détergent présent dans la solution au départ	1026 µg	2000 µg	2100 µg
Détergent restant après traitement	699 µg	1400 µg	1420 µg
Pourcentage d'oxydation	31,8 %	30 %	32 %

Support charbon de bois	Essai N° 1	Essai N° 2	Essai N° 3
Au départ, détergent présent dans la solution	820 µg	1000 µg	1600 µg
Après traitement			
Détergent restant en solution	588 µg	710 µg	1132 µg
Détergent dosé après élution	160 µg	200 µg	340 µg
Pourcentage d'oxydation	8,7 %	9 %	8 %

Support charbon activé	Essai N°1	Essai N° 2	Essai N°3
Au départ, détergent présent dans la solution	2000 µg	1100 µg	1160 µg
Après traitement			
Détergent restant en solution	50 µg	30 µg	26 µg
Détergent dosé après élution	1690 µg	960 µg	990 µg
Pourcentage d'oxydation	13 %	10 %	12,4 %

Quel que soit le pouvoir adsorbant du support employé, l'action oxydative de l'hydroperoxyde de Benzoyl vis à vis des détergents reste très limitée, cependant quelque peu plus élevée en présence du support Bentonite qui s'était révélé peu adsorbant.

- Oxydation par l'eau oxygénée - Parmi les peroxydes, l'eau oxygénée devait être particulièrement essayée, seule, et en présence de catalyseur d'oxydation.

Action de l'eau oxygénée seule - A 500 ml d'eau distillée contenant en solution 3000 µg environ de Lauryl Sulfate, nous ajoutons 5ml d'eau oxygénée à 50 volumes. Après 24 heures de contact, nous déterminons la quantité de Lauryl Sulfate restant en solution.

Résultats

	Essai N° 1	Essai N° 2	Essai N° 3
Lauryl Sulfate présent au départ dans la solution	3250 µg	1500 µg	2150 µg
Lauryl Sulfate restant après contact avec l'eau oxygénée	3000 µg	1390 µg	1950 µg
Pourcentage d'oxydation	7,6 %	7 %	9 %

L'eau oxygénée seule, comme le montrent les résultats, n'a pas une action oxydante suffisante; il nous faut donc l'essayer en présence de catalyseurs.

Action de l'eau oxygénée en présence de différents catalyseurs

Parmi les catalyseurs les plus classiques, nous avons essayé le sulfate de Cuivre, le sulfate de Manganèse, le nitrate de Cobalt, le sulfate Ferreux ammoniacal (sel de Mohr), le sulfate Ferrique, et le métavanadate d'Ammoniac.

La technique, très semblable à celle que nous avons suivie avec l'eau oxygénée seule, est conduite sur 200 ml d'eau distillée contenant le Lauryl Sulfate, les catalyseurs, l'eau oxygénée. Le dosage du détergent restant est réalisé après 24 heures de contact.

Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

eau oxygénée à 50 volumes ajoutée	Catalyseurs utilisés, nature, quantité	Lauryl sulfate présent en solution		% d'oxydation
		au départ	après contact de 24 h.	
5 ml	sulfate de Cu 5 ml à 10 %	6000 µg	1400 µg	76,6 %
5 ml	Métavanadate d'Amm. 5 ml à 10 %	6800 µg	6300 µg	7,3 %
5 ml	Sulfate de Manganèse 5 ml 10 %	5400 µg	150 µg	97,2 %
5 ml	Nitrate de Cobalt, 5 ml, 10 %	5600 µg	4000 µg	28,6 %
5 ml	Sel de Mohr 5 ml à 10 %	6000 µg	120 µg	98 %
5 ml	Sulfate ferrique, 5 ml à 10 %	5500 µg	5100 µg	7,3 %

Dans ce tableau, nous remarquons trois substances qui semblent favoriser, par leur présence dans la solution, la destruction du Lauryl Sulfate de Sodium. Ce sont le Sulfate de Cuivre, le Sulfate de Manganèse et le sel de Mohr.

La quantité d'eau oxygénée (à 50 volumes) et de catalyseur utilisée étant relativement élevée, nous allons, en diminuant leur concentration dans la solution de détergent, déterminer la limite de leur activité.

La technique est toujours la même: à 200 ml d'eau distillée contenant le détergent en solution, nous ajoutons de petites quantités de ces réactifs et nous dosons, après 24 heures de contact, la quantité de détergent restant en solution.

L'intérêt marqué de ces résultats obtenus avec le Lauryl Sulfate, très sensible nous l'avons vu à l'action biologique, nous a conduit à expérimenter cette technique avec un alkyl aryl Sulfonate plus résistant : le Dobane sulfonate de Sodium.

Résultats _

Action de l'eau oxygénée en présence de SO4Cu

Quantité de réactifs employés pour 200 ml de solution contenant 5000 µg de détergent		Pourcentage de détergent détruit			
		Lauryl sulfate		Dobane Sulfon.	
H2O2 à 50 volumes	2,5 ml	65 %	62 %	54 %	52 %
Solution de SO4Cu à 10 %	2,5 ml	62 %		50 %	
		61 %		52 %	
H2O2 à 50 volumes	1 ml	5 %	3 %	2 %	1 %
Solution de SO4Cu à 10 %	1 ml	2 %		1 %	
		4 %		0,5 %	

Action de l'eau oxygénée en présence de SO4Mn

Quantité de réactifs employée pour 200 ml de solution contenant 5000 µg de détergent		Pourcentage de détergent détruit			
		Lauryl Sulfate		Dobane Sulfonate	
H2O2 à 50 volumes	2,5 ml	78 %	78 %	64 %	64 %
Solution de So4Mn à 10 %	2,5 ml	82 %		65 %	
		74 %		63 %	
H2O2 à 50 volumes	1 ml	54 %	54 %	30 %	31 %
Solution de SO4Mn à 10 %	1 ml	50 %		31 %	
		58 %		31 %	
H2O2 à 50 volumes	0,1 ml	10 %	8 %	5 %	3 %
Solution de SO4Mn à 10 %	1 ml	8 %		3 %	
		6 %		1 %	

Action de l'eau oxygénée en présence de Sel de Mohr

Quantité de réactifs employée pour 200 ml de solution contenant 5000 µg de détergent		Pourcentage de détergent détruit			
		Lauryl Sulfate		Dobane Sulfonate	
H2O2 à 50 volumes	2,5 ml	68 %	68 %	58 %	58 %
Solution de Sel de Mohr à 10 %	2,5 ml	60 %		58 %	
		76 %		60 %	
H2O2 à 50 volumes	1 ml	32 %	34 %	16 %	16 %
Solution de Sel de Mohr à 10 %	1 ml	34 %		12 %	
		36 %		20 %	
H2O2 à 50 volumes	0,1 ml	8 %	7 %	1 %	2 %
Solution de Sel de Mohr à 10 %	1 ml	7 %		2 %	
		7 %		2 %	

Ces résultats nous permettent de constater qu'il est possible, au laboratoire, en solution pure d'obtenir par oxydation à l'eau oxygénée

catalysée par le Sulfate de Manganèse ou le Sel de Mohr, une altération significative de ces molécules de détergent, susceptible de leur faire perdre leur caractère utilisé pour les dosages, dans des proportions variables avec la quantité d'eau oxygénée utilisée.

Dans le cas du Lauryl Sulfate, cette disparition peut atteindre 99 % pour des doses élevées d'eau oxygénée et de catalyseur, mais qui reste encore à 54 % avec des doses 5 fois moindres.

Le Dobane Sulfonate de Sodium (alkyl aryl sulfonate) qui s'était révélé à l'abri des actions biologiques, est ici presque aussi sensible que le Lauryl Sulfate à l'oxydation par l'eau oxygénée en présence de catalyseur.

Ces résultats sont intéressants en soi; ils ne semblent pas cependant être directement transposables dans la pratique.

Oxydation des détergents en solution par l'Hémoglobine et ses dérivés

Il nous est apparu que l'on pouvait peut-être encore essayer de déterminer la valeur oxydative, plus proche de la biologie, de certains dérivés de l'hémoglobine : hémine, porphyrine, cytochrome, soit seuls, soit associés à l'eau oxygénée.

- Action de l'hémoglobine et de ses dérivés employés seuls

Dans l'organisme, l'hémoglobine est un transporteur d'oxygène assurant les phénomènes fondamentaux d'oxydo-réduction nécessaires à la vie. Nous avons voulu déterminer l'action possible de cette hémoglobine, de par sa propre valeur oxydative ou de par son rôle de vecteur, sur la destruction des molécules de détergents en solution.

Technique - A un litre d'eau distillée contenant en solution une quantité déterminée de Lauryl Sulfate (5000 µg) nous ajoutons 0,5g d'oxyhémoglobine. Après un contact de 24 h. nous dosons le détergent restant en solution. Cette technique a été appliquée avec l'oxyhémoglobine (préparée selon la technique de FERRY (30))et avec ses dérivés : hémine, porphyrine (58), cytochrome.

Résultats

Oxydant utilisé	Lauryl Sulfate présent dans la solution au départ	Lauryl Sulfate restant après 24 h. de contact	% d'oxydation
Hémoglobine 50mg	5000 µg	4800 µg	4 %
Hémine 50mg	5000 µg	4990 µg	<1 %
Porphyrine 10mg	5000 µg	4950 µg	1 %
Cytochrome 10mg	5000 µg	4900 µg	2 %

(30) FERRY R.M. COHN J.E. GREEN A.A. TEEL E.W. Bioch.Prep.6, 51-4, 1958
(58) RAMSEY V.G. Bioch. Prep. 3, 39-43, 1953.

Les résultats montrent que l'hémoglobine et ses dérivés employés seuls n'ont aucune action sur les molécules do détergent en solution.

Ces différentes substances, sans action par elles-mêmes, en présence d'un oxydant, peuvent-elles renforcer ou catalyser les réactions d'oxydation susceptibles d'altérer les molécules de détergents ?

- Action de l'hémoglobine et de ses dérivés associés à l'eau oxygénée

Comme nous l'avons constaté, l'oxydation par l'eau oxygénée catalysée par le sel de Mohr ou le Sulfate de Manganèse permet une altération assez sensible des molécules de détergents anioniques en solution. Est-il possible d'arriver à d'aussi bons résultats en catalysant cette réaction par l'hémoglobine ou un de ses dérivés ?

La technique, semblable à celle suivie lors de l'emploi de l'hémoglobine seule, est conduite sur un litre d'eau distillée contenant le Lauryl Sulfate, le catalyseur (hémoglobine, hémine, porphyrine ou cytochrome) et l'eau oxygénée. Après un contact de 24 h. on dose la quantité de Lauryl Sulfate restant en solution.

Résultats _

Eaux oxygénée à 50 volumes ajoutée	Catalyseurs utilisés, nature et quantité	Lauryl Sulfate présent en solution		% d'oxydation
		Au départ	après contact de 24h.	
5 ml	hémoglobine 0,5 g	3250 µg	2890 µg	11,1 %
5 ml	hémine 0,5 g	5000 µg	4950 µg	1 %
5 ml	porphyrine 50mg	4725 µg	4720 µg	<1 %
5 ml	cytochrome 50mg	5050 µg	4550 µg	9,9 %

L'hémoglobine et ses dérivés, employés comme catalyseurs, ne permettent pas à l'eau oxygénée d'altérer sensiblement les molécules de détergent en solution.

De ces différentes expériences il ressort que seule l'action oxydative de l'eau oxygénée, catalysée par les sels ferreux ou par les sels manganeux, permet une altération des détergents anioniques en solution.

Ces résultats sont d'autant plus intéressants qu'ils s'appliquent même aux alkyl aryl sulfonates, détergents très résistants à la dégradation biologique exercée par les bactéries contenues dans les eaux de surface.

CHAPITRE QUATRIEME

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'AUTOEPURATION D'UNE EAU

L'autoépuration des eaux de rivières, réalisée par sédimentation et par oxydation surtout biologique des matières en solution, est appréciée par l'atténuation des charges minérales et organiques déversées dans ces eaux par les divers effluents, industriels, domestiques, agricoles, etc....

Nous allons étudier dans ce chapitre l'influence des détergents anioniques présents dans les eaux de surface, à des taux de plus en plus importants, sur l'autoépuration.

A - DETERMINATION DE L'AUTOEPURATION

C'est par l'intermédiaire de l'oxygène dissous dans une eau que se réalise l'oxydation des matières en solution, permettant l'autoépuration. On peut donc suivre l'intensité de ce phénomène en mesurant la quantité d'oxygène dissous consommé par cette eau, dans un temps déterminé.

1 - Technique de dosage de l'oxygène dissous

La première technique que nous avons utilisée est celle de NICLOUX (55) mais elle ne nous a pas paru appropriée par suite de l'interférence causée par le caoutchouc des bouchons.

Nous avons alors choisi pour nos expériences, une technique inspirée de la méthode de WINCKLER (72; 1) (adaptation de la méthode officielle (42).

Principe - En milieu alcalin, l'oxygène dissous transforme l'hydrate manganeux précipité, en hydrate manganique. Par passage en milieu sulfurique, le sulfate manganique formé, instable réagit sur l'iodure de potassium et libère une quantité d'iode équivalente à la quantité d'oxygène contenu initialement dans le milieu.

Réactifs - Réactif manganeux : Sulfate manganeux ..... 19 g
Eau distillée qsp ..... 50 ml
-Réactif ioduré alcalin : NaOH en pastilles ..... 25 g
Iodure de Potassium ..... 7,5 g
Eau distillée qsp ..... 50 ml
-Acide Sulfurique concentré (densité 1,84)
-Hyposulfite de Sodium : solution centinormale.

---

(55) NICLOUX M. Compte rendu de l'Académie des Sciences 91,259, 1930
(72) WINCKLER - Ber. 21 - 2843-2854-1888
(1) ABCM-SAC Committee, 82, 683-708, 1957.
(42) Journal Officiel, 118, 5493-5494, Mai 1950

Technique - L'eau à analyser est introduite dans des fioles d'Erlenmeyer de 200 ml exactement jaugées, à bouchon rodé, de telle sorte qu'elles soient remplies totalement sans aucune bulle d'air. Ajouter très rapidement 1,5 ml de réactif manganeux, et immédiatement après 1,5 ml de réactif ioduré alcalin. Boucher soigneusement en faisant attention de n'enfermer aucune bulle d'air entre la surface du liquide et la partie inférieure du bouchon rôdé.

Agiter vigoureusement par retournements successifs du flacon environ une vingtaine de fois. Laisser sédimenter le précipité formé, agiter une deuxième fois et laisser de nouveau sédimenter.

Ajouter alors 2 ml d'acide Sulfurique concentré. Boucher, mélanger. L'Iode libéré est alors titré par une solution d'Hyposulfite de Sodium N/100 et le résultat final est donné par la formule suivante :

$$\text{Oxygène dissous en mg/litre} \quad \frac{n \times 0{,}8 \times 100}{V}$$

n = Nombre de ml d'hyposulfite N/100 employés
V = Volume de la solution.

Précautions - Cette méthode nécessite de grandes précautions; il faut éviter le plus possible de laisser la solution à examiner en contact avec l'air, d'où la nécessité d'introduire rapidement les différents réactifs, avec une pipette à écoulement rapide, et de reboucher le flacon sitôt après, sans enfermer de bulles d'air.

Pour avoir un dosage précis, il faut avant le titrage par l'hyposulfite de Sodium, conserver les fioles d'Erlenmeyer trente minutes au réfrigérateur afin d'éviter les pertes d'Iode par volatilisation lors du dosage.

Enfin, en présence d'une quantité importante de détergent, nous avons constaté qu'il n'est pas possible d'employer l'empois d'amidon comme indicateur de fin de réaction lors du titrage de l'Iode par l'hyposulfite, car le virage se fait très mal et la solution demeure colorée en violet, même avec un large excès d'hyposulfite, phénomène qui,nous l'avons vu plus tard, avait déjà été signalé (49). Nous avons alors opéré en présence de quelques millilitres de Tétrachlorure de Carbone, la fin du dosage étant indiquée par la décoloration complète de cette phase organique. De cette façon, les détergents anioniques en solution, quelle que soit leur concentration, n'interfèrent pas sur la qualité du dosage.

Application - Nous avons au préalable déterminé la sensibilité et la fidélité de cette méthode, et pour celà, nous avons dosé l'oxygène dissous dans une eau que nous avons répartie dans trois fioles d'Erlenmeyer de 200 ml.

---

(49) LYNCH W.O. SAWYER C.N. Sewage and Industrial Wastes, 26, 1193-1201, 1954.

Résultats

Essai N° 1	Oxygène dissous	8,17 mg/litre
Essai N° 2		8,19 mg/litre
Essai N° 3		8,16 mg/litre

La même expérience réalisée sur une autre eau a donné les résultats suivants :

Essai N° 1	Oxygène dissous	9,45 mg/litre
Essai N° 2		9,46 mg/litre
Essai N° 3		9,44 mg/litre.

La méthode est très fidèle, et nous l'utiliserons pour tous nos dosages. Cependant, chaque dosage d'oxygène dissous sera toujours fait à 3 exemplaires, et comme résultat final, nous prendrons la moyenne des trois. Toutefois, si l'un des trois résultats s'avère nettement différent des deux autres, les expériences seront recommencées.

2 - Mesure de la quantité d'oxygène dissous consommé par une solution en 5 jours -

La hygiénistes se sont mis d'accord pour apprécier la valeur réductrice de la pollution, ou inversement l'aptitude oxydative d'une eau en présence d'une charge organique, en déterminant la quantité d'oxygène consommé en 5 jours à 20° (demande biochimique d'oxygène en 5 jours = D.B.O.5). Pour déterminer cette consommation d'oxygène d'une solution durant cinq jours, il suffit de déterminer la quantité d'oxygène dissous présent dans cette solution au départ, puis au bout de cinq jours, après l'avoir conservée bien bouchée, à l'abri de l'air et de la lumière. La différence entre ces deux dosages donne la quantité d'oxygène dissous consommé durant ce laps de temps. Pour que cette détermination garde toute sa valeur, des dilutions de l'eau polluée devront être faites afin que la consommation d'oxygène dissous ne dépasse pas 50 à 60 % de la teneur initiale.

Il est évidemment essentiel, durant ces cinq jours, de conserver les solutions à l'abri de l'air, dans des fioles d'Erlenmeyer bouchant émeri.

3 - Quantité d'oxygène dissous consommée normalement par différentes eaux en cinq jours

Avant d'envisager l'influence des détergents, il nous a paru intéressant de déterminer la quantité d'oxygène dissous qui pouvait être consommée en 5 jours par différentes eaux (eaux du Rhône, eaux de la Saône et eaux d'égouts).

a) eaux du Rhône et de la Saône

Moyen de prélèvement - Les eaux de ces fleuves sont prélevées au moyen d'un flacon de 1500 ml, lesté par le fond. Une ficelle attachée à l'extrémité supérieure du bouchon permet de remplir le flacon à la profondeur désirée.

Lieu de prélèvement - Pour ces expériences et toutes les suivantes, les prélèvements dans l'eau du Rhône et de la Saône seront toujours effectués au même endroit.

- pour la Saône : barrage de la Mulatière, rive gauche à 6 mètres du bord, profondeur 1 mètre.
- pour le Rhône : Pont de l'Université, au milieu du fleuve, profondeur 1 mètre.

Résultats - Prélèvement effectué le 8/11/59 -

	Rhône	Saône
Oxygène dissous au départ	9,53) 9,56)9,53 mg/l 9,50)	9,78) 9,82)9,80 mg/l 9,80)
Oxygène restant après 5 jours	5,21) 5,23)5,23 mg/l 5,25	7,26) 7,25)7,26 mg/l 7,27)
Oxygène consommé en 5 jours	4,30 mg/l	2,54 mg/l

Prélèvement effectué le 15/11/59

	Rhône	Saône
Oxygène dissous au départ	9,21) 9,26)9,26 mg/l 9,31	9,43) 9,43)9,43 mg/l 9,45)
Oxygène restant après 5 jours	4,02) 4,02)4,02 mg/l 4,03)	7,23) 7,25)7,23 mg/l 7,21)
Oxygène consommé en 5 jours	5,24 mg/l	2,20 mg/l

On peut déjà remarquer que les D.B.O.5 de la Saône sont inférieures à celles du Rhône.

b) consommation en oxygène dissous des eaux d'égouts

Les eaux d'égouts contiennent une quantité très importante de matières en solution, et le taux d'oxygène dissous, bien que voisin de la saturation, est très faible proportionnellement à la quantité exigée pour l'oxydation des matières présentes. Il faut donc avant de procéder au dosage, diluer ces eaux polluées avec de l'eau aérée de telle sorte que la quantité d'oxygène dissous susceptible d'être consommée par la solution en cinq jours soit inférieure de 50 % à la quantité mise en réaction, et l'on calcule la DBO 5 en fonction de la dilution.

Technique - L'eau d'égouts a été prélevée à la sortie du collecteur de la rive gauche du Rhône, situé sous le pont du chemin de fer de Perrache. Nous l'avons diluée au 1/30, 1/60, 1/120, 1/240, avec de l'eau distillée, et nous avons déterminé la consommation en oxygène dissous de ces différentes dilutions.

Il est indispensable que l'eau distillée servant à faire les dilutions soit très pure et ne consomme pas elle-même de l'oxygène dissous. Il faut donc faire des témoins et n'employer que de l'eau très fraichement distillée, dans des appareils en verre, et aérée.

Résultats - Les résultats montrent que l'eau d'égouts consomme énormément d'oxygène dissous, ce qui est normal étant donnée sa haute charge en matières en solution.

Cependant, il est un fait curieux : la consommation en oxygène dissous augmente en même temps que les dilutions. Rapportée au litre d'eau d'égouts pure, la consommation en oxygène dissous de la dilution au 1/30 est 150 mg/l en 5 jours, alors que dans les mêmes conditions elle est 295 mg/l pour la dilution au 1/240. Cette différence ne peut être imputable à l'eau distillée ayant servi à faire ces dilutions, puisque en 5 jours, sa consommation en oxygène dissous est nulle (cf tableau ci-dessous).

Consommation d'oxygène dissous d'une eau d'égouts

Les dilutions sont faites avec de l'eau distillée et les résultats exprimés en mg d'oxygène dissous par litre.

Solutions	Oxygène dissous présent		Oxygène consommé en 5 jours
	au départ	après 5 jours	rapporté à l'eau dégouts pure (mg/l)
eau distillée servant aux dilutions	8,44) 8,44)8,44 8,44)	8,44) 8,44)8,44 8,43)	0
égouts au 1/30	8,32) 8,34)8,34 8,34	3,33) 3,36)3,33 3,30	5,01 x 30 = 150,30
égouts au 1/60	8,38) 8,36)8,38 8,40)	5,60) 5,60)5,60 5,62)	2,78 x 60 = 166,80
égouts au 1/120	8,40) 8,38)8,38 8,36)	6,87) 6,87)6,87 6,89)	1,51 x120 = 181,20
égouts au 1/240	8,55) 8,56)8,55 8,54)	7,32) 7,31)7,32 7,32)	1,23 x240 = 295,20

Ce phénomène n'est pas particulier à ces eaux d'égouts, puisque des résultats analogues ont été obtenus avec des eaux du Rhône et de la Saône diluées dans les mêmes conditions (cf tableau ci-après).

Consommation en Oxygène dissous de l'eau du Rhône et de la Saône
(résultats exprimés en mg/d'oxygène dissous par litre)

Solution	Oxygène dissous présent au départ		5 jours après		O_2 consommé en 5 jours rapporté à l'eau de rivière pure (en mg/litre)
Saône pure	11,36) 11,34) 11,32	11,34	9,38) 9,34) 9,30)	9,34	2
Saône au 1/2	9,85) 9,92) 9,82	9,86	8,44) 8,52) 8,48)	8,48	1,38 x 2 = 2,76
Saône au 1/4	9,36) 9,36) 9,37)	9,36	8,15) 8,09) 8,12	8,12	1,24 x 4 = 4,96
Saône au 1/8	9,12) 9,14) 9,16)	9,14	8 8,09) 8,05	8,05	1,09 x 8 = 8,72
Rhône pure	9,12) 9,10) 9,08)	9,10	5,22) 5,20) 5,18)	5,20	3,90
Rhône au 1/2	9,02) 9,05) 9,09	9,05	6,80) 6,83) 6,77	6,80	2,25 x 2 = 4,50
Rhône au 1/4	9,06) 9,06) 9,05)	9,06	7,04) 7,05) 7,03)	7,04	2,02 x 4 = 8,08
Rhône au 1/8	8,83) 8,86) 8,80)	8,83	7,09) 7,15) 7,11)	7,12	1,71 x 8 =13,68
Eau distillée ayant servi aux dilutions	8,60) 8,62) 8,61)	8,61	8,61) 8,61) 8,62)	8,60	0

Interprétation - Devant ces résultats, il nous faut admettre, soit que notre méthode de dilution n'est pas convenable, soit qu'il existe dans ces eaux un inhibiteur d'oxydation qui voit son action diminuer au fur et à mesure des dilutions.

Envisageons tout d'abord le cas où il existerait dans ces eaux une substance inhibitrice qui agirait en empêchant l'oxydation des matières en solution, et qui pourrait du reste être un détergent. Pour démontrer la présence ou non de cet inhibiteur, nous avons fait une eau d'égouts synthétique (46) ne contenant aucune substance susceptible d'agir comme antioxydant (cf. tableau suivant).

(46) LIDDEL H.F. Analyst, 80, 899-901, 1955.

TABLEAU

Consommation en Oxygène dissous d'une eau d'égouts synthétique

Cette eau a été obtenue par macération dans de l'eau distillée d'excréments de cobaye (24 h.) - après filtration nous avons ajouté à la solution :

9 mg de $SO4(NH_4)_2$)
20 mg de peptone) par litre
5 mg de glucose)

A partir de cette solution mère nous avons fait différentes dilutions, et nous avons étudié leur consommation en oxygène dissous.

Dilution	Oxygène dissous présent au départ en mg/l.	Oxygène dissous présent 5 jours après en mg/l.	O_2 consommé en 5 jours rapporté à la solution pure en mg/litre
Dilution au 1/2	8,19) 8,23)8,19 8,15)	0,30) 0,25)0,25 0,25)	7,94 x 2 = 15,88
Dilution au 1/8	8,32) 8,34)8,34 8,37)	6,18) 6,20)6,20 6,22)	2,14 x 8 = 17,32
Dilution au 1/32	8,57) 8,55)8,57 8,60)	7,43) 7,44)7,43 7,43)	1,14 x 32 = 36,48
Dilution au 1/64	8,58) 8,55)8,58 8,56)	7,60) 7,63)7,63 7,66)	0,95 x 64 = 60,80
Dilution au 1/128	8,57) 8,62)8,60 8,63)	7,82) 7,82)7,81 7,80)	0,79 x128 = 101,12
Eau distillée servant aux dilutions	8,58) 8,59)8,59 8,59)	8,59) 8,59)8,59 8,60)	0

A partir de cette solution, nous avons réalisé des dilutions au 1/2, 1/8, 1/32, 1/64, avec de l'eau très pure et fraichement distillée, et nous avons déterminé la consommation d'oxygène dissous de ces différentes dilutions. Les résultats présentent toujours ce même phénomène (cf. tableau ci-dessus). Il nous faut donc rejeter l'hypothèse de la présence d'un inhibiteur d'oxydation.

Il nous faut alors admettre que notre méthode de dilution n'est pas valable. Lorsque nous diluons une eau de rivière au quart dans de l'eau distillée, tous ses composants, matières en suspension, matières en solution, microorganismes, sont également dilués au quart. Il est cependant un facteur qui, lui, reste toujours constant, c'est la quantité d'oxygène dissous, puisque la dilution est faite avec de l'eau distillée dont le taux d'oxygène dissous est voisin de la saturation. Or il existe peut-être un rapport entre la quantité d'oxygène consommé

et la quantité d'oxygène dissous présent ; autrement dit, pour une quantité donnée de matières oxydables se trouvant dans une eau, le pourcentage d'oxydation de ces matières, en un temps donné, pourrait être fonction de la quantité d'oxygène dissous présent . Dans ces conditions, pour avoir des résultats valables, il faut diluer l'eau de rivière et parallèlement la quantité d'oxygène dissous présent . Pour réaliser cela, il suffit de faire les dilutions avec de l'eau distillée très pure et récemment bouillie, c'est-à-dire ne contenant que très peu d'oxygène dissous.

Cette technique appliquée à différentes eaux (Rhône, Saône, égouts) nous a donné de très bons résultats (cf. tableaux suivants); la quantité d'oxygène dissous consommé en 5 jours, rapportée à la solution pure, est constante quelles que soient les dilutions.

Consommation en oxygène dissous de l'eau du Rhône et de la Saône

Les dilutions sont faites avec de l'eau distillée récemment bouillie et les résultats exprimés en mg/d'oxygène/litre.

Solution	Oxygène dissous présent au départ	Oxygène dissous présent après 5 jours	O_2 consommé en 5 jours rapporté à l'eau de rivière pure (en mg/litre)
Saône pure	10,84) 10,85) 10,85 10,85)	8,60) 8,60) 8,60 8,61)	2,25
Saône au 1/2	9,85) 9,87) 9,85 9,83)	8,38) 8,42) 8,40 8,40)	1,45 x 2 = 2,90
Saône au 1/4	8,40) 8,40) 8,40 8,42)	7,71) 7,71) 7,71 7,70)	0,69 x 4 = 2,76
Saône au 1/8	5,25) 5,26) 5,25 5,24)	4,87) 4,86) 4,87 4,88)	0,38 x 8 = 3,04
Saône au 1/16	3,25) 3,25) 3,25 3,25)	3,07) 3,05) 3,07 3,09)	0,18 x 16 = 2,88
Rhône pure	10,18) 10,19) 10,18 10,17)	6,10) 6,10) 6,10 6,12)	4,08
Rhône au 1/4	9,46) 9,45) 9, 46 9,46)	8,44) 8,45) 8,44 8,44)	1,02 x 4 = 4,08
Rhône au 1/8	5,51) 5,53) 5,53 5,55)	5,03) 5,03) 5,03 5,05	0,5 x 8 = 4
Rhône au 1/16	3,32) 3,40) 3,36 3,36)	3,10) 3,10) 3,10 3,10)	0,26 x16 = 4,16
Rhône au 1/32	2,31) 2,30) 2,31 2,32)	2,19) 2,21) 2,19 2,17)	0,12 x32 = 3,84

Consommation en oxygène dissous d'une eau d'égouts

Les dilutions sont faites avec de l'eau distillée récemment bouillie et les résultats sont exprimés en mg/d'oxygène par litre.

Solution	Oxygène dissous présent au départ	Oxygène dissous présent après 5 jours	O_2 consommé en 5 jours rapporté à l'eau d'égouts pur (en mg/l.)
Egouts au 1/10	5,76) 5,74)5,76 5,78)	0,76) 0,75)0,75 0,75)	5,01 x 10 = 50,1
Egouts au 1/20	3,37) 3,38)3,38 3,39)	0,80) 0,79)0,80 0,81)	2,58 x 20 = 51,16
Egouts au 1/40	2,38) 2,38)2,38 2,39)	1,09) 1,10)1,10 1,10)	1,28 x 40 = 51,20
Egouts au 1/80	1,57) 1,60)1,60 1,63)	0,99) 1,00)1 1,00)	0,60 x 80 = 48

B - INFLUENCE DES DETERGENTS ANIONIQUES SUR LA CONSOMMATION EN OXYGENE DISSOUS D'UNE EAU

L'observation par M. le Professeur CHAMBON, d'une discordance frappante entre la faible D.B.O.5 de la Saône et sa haute charge en matières organiques, qui invite à suspecter des inhibiteurs d'oxydation, et parmi ceux-ci peut-être des détergents, nous a conduit à cette recherche systématique.

1 - Influence de petites quantités de détergents sur la consommation d'oxygène dissous d'une eau

Nous allons étudier différents détergents anioniques et déterminer leur influence sur la demande biologique d'oxygène en 5 jours de l'eau du Rhône.

Technique - L'eau du Rhône est prélevée juste avant l'expérience. On détermine la quantité d'oxygène dissous, consommée en 5 jours par cette eau du Rhône, pure, puis en présence de différents détergents anioniques, ajoutés séparément à la dose de 150 µg/l.

Nous aurons 5 galeries de 6 fioles d'Erlenmeyer chacune :

1 - Galerie Témoin — Eau du Rhône pure
2 - Galerie avec Lauryl Sulfate — Eau du Rhône pure+150 µg/l. de Lauryl Sulfate de Sodium
3 - Galerie avec Dobane Sulfonate — Eau du Rhône pure+150 µg/l. de Dobane J.N. Sulfonate
4 - Galerie avec Teepol — Eau du Rhône pure+150 µg/l. de Teepol
5 - Galerie avec Sinnopon Purifié — Eau du Rhône pure+150 µg/l. de Sinnopon purifié.

Sur 3 flacons de chaque galerie, nous dosons au départ la quantité d'oxygène dissous. Puis tous les jours, et ceci pendant 5 jours, sur les "Erlenmeyer" de chaque galerie,nous déterminons l'oxygène dissous restant et la quantité de détergent encore présent.

De cette manière, nous suivons dans chaque galerie, en même temps que la consommation d'oxygène dissous, la disparition éventuelle du détergent.

Résultats

Les résultats (cf. tableau page 58 montrent que :

- le Dobane JN Sulfonate (alkyl aryl sulfonate) mis en solution dans l'eau du Rhône (150 µg/l) n'est absolument pas détruit. Il diminue d'autre part la consommation en oxygène dissous de cette eau (l'abaissement provoqué est de 0,80 mg/litre). On peut donc en déduire que ce détergent gêne les oxydations des matières en solution.

- le Lauryl sulfate de Sodium (alkylsulfate) et le Teepol, dans les mêmes conditions, sont complètement oxydés en 4 jours. Ainsi peut-on expliquer l'accroissement de la consommation de l'oxygène dissous, révélé par les dosages.

- le Sinnopon purifié (alkyl aryl sulfonate) en solution dans l'eau du Rhône, n'est oxydé que partiellement (40 %). A partir du 3ème jour sa concentration demeure constante. Comme notre produit n'est pas très pur, on peut donc se demander si cette oxydation réalisée les trois premiers jours, n'a pas porté que sur les impuretés, ne laissant ensuite en solution que de l'alkylaryl sulfonate pur qui, lui, ne serait pas dégradé.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons besoin de Sinnopon dans sa fraction alkylaryl sulfonate et nous avons réalisé ce que nous avons appelé "l'épuration biologique" du détergent, en le laissant en contact 10 jours avec de l'eau du Rhône et ses germes vivants.

- EPURATION BIOLOGIQUE DU "SINNOPON"

A 1 litre d'eau du Rhône, nous ajoutons 400 µg de Sinnopon. Nous conservons la solution bouchée sans air, 10 jours. Pour avoir un témoin traité de la même manière, nous avons conservé dans les mêmes conditions 1 litre d'eau du Rhône pure, provenant du même prélèvement.

- ACTION DU "SINNOPON EPURE BIOLOGIQUEMENT" SUR LA D.B.O.5.

La solution contenant le Sinnopon "épuré biologiquement" est additionnée d'un volume égal d'eau du Rhône fraichement prélevée. Le témoin est traité de la même manière. Les deux solutions sont alors versées dans des fioles Erlenmeyer de 200 ml. et tous les jours, comme dans l'expérience précédente, nous déterminons l'oxygène dissous, restant et le détergent présent.

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR LA CONSOMMATION D'OXYGENE D'UNE EAU

L'eau du Rhône, pour les 5 galeries, provient du même prélèvement et a été recueillie Pont de l'Université. Les quatre détergents ont été ajoutés aux mêmes quantités dans cette eau du Rhône : 150 µg/litre. Un dosage quotidien a permis de suivre en même temps que la consommation d'oxygène la disparition éventuelle du détergent.

	Eau du Rhône pure Témoin	Eau du Rhône pure + 150 µg/l de Lauryl-sulfate		Eau du Rhône pure + 150 µg/l de Teepol		Eau du Rhône pure + 150 µg/l de Sinnopon purifié		Eau du Rhône pure + 150 µg/l de Dobane -sulfonate	
	Oxygène dissout en mg/l	O_2 dissout en mg/l	Détergent restant en µg/l	O_2 dissout en mg/l	Détergent restant en µg/l	O_2 dissout en mg/l	Détergent restant en µg/l	O_2 dissout en mg/l	Détergent restant en µg/l
Au départ	8 mg/l	8mg/l	150 µg/l	8 mg/l	150 µg/l	8 mg/l	150 µg/l	8 mg/l	150 µg/l
Au bout de 1 jour	7,60	6,30	95	6,68	100	7,80	110	7,72	148
Au bout de 2 jours	6,40	5,13	25	5,46	42	6,50	95	6,88	145
Au bout de 3 jours	5,90	4,43	0	4,66	4	5,20	90	6,35	144
Au bout de 4 jours	5,10	3,60	0	3,93	0	4,60	91	5,83	145
Au bout de 5 jours	4,60	3,37	0	3,58	0	4,08	90	5,48	143
Oxygène consommé par chaque galerie pendant ces 5 jours	3,40 mg/l	4,63 mg/l		4,42 mg/l		3,92 mg/l		2,52 mg/l	

Résultats

	Eau du Rhône pure (témoin)	Eau du Rhône pure + Sinnopon épuré biologiquement	
	oxygène dissous mg/l	Oxyg. dissous mg/l	Sinnopon prés.
au départ	9,53	9,53	100 (µg/l)
au bout d'un jour	8,88	8,94	98
au bout de 2 jours	7,86	7,95	97
au bout de 3 jours	7,75	7,89	98
au bout de 4 jours	7,59	7,81	97
au bout de 5 jours	7,48	7,79	97
Oxygène dissous consommé en 5 jours	2,05	1,74	

Comme on peut le constater, ce "Sinnopon" épuré biologiquement, en solution dans l'eau du Rhône, est parfaitement stable et amène une diminution de la consommation d'oxygène dissous. Il agit donc comme le Dobane J.N. Sulfonate, tous deux étant du reste des alkyl aryl sulfonates.

2 - Influence de grosses quantités de détergent sur la consommation en oxygène dissous d'une eau

Dans les expériences précédentes, nous avons déterminé l'influence de très petites quantités de détergent en solution dans une eau fluviale et il peut être intéressant de savoir si en augmentant les doses, nous obtiendrions des phénomènes plus visibles.

La technique est la même que précédemment. Nous suivons pendant 5 jours, parallèlement à un témoin, la consommation d'oxygène dissous d'une eau de Saône contenant des doses croissantes de détergent.

L'expérience a été réalisée avec 2 détergents anioniques : le lauryl sulfate de sodium (alkyl sulfate) et le dobane sulfonate (alkyl aryl sulfonate) en solution dans l'eau de Saône employés successivement à des doses de 150 µg/l et de 1500 µg/l.

	AU DEPART		APRES 5 JOURS		
	O_2 dissous (mg/l)	détergents ajoutés (µg/l)	O_2 dissous (mg/l)	déterg. restants (µg/l)	O_2 consommé en 5 jours (mg/l)
Saône pure témoin	9	0	7,23	0	1,77
Saône+Laur. Sulf 1400 µg/l	9	1400	0	280	9
Saône+Laur. Sulf. 145 µg/l	9	145	5,64	0	3,36
Saône+Dobane S. 1500 µg/l	9	1500	8,20	1420	0,80
Saône+Dobane S. 160 µg/l	9	160	7,74	144	1,26

Les résultats montrent que :

- Le Lauryl sulfate en solution dans l'eau de Saône à petite dose (150 µg/l) est entièrement oxydé. Par contre à des doses de 1500 µg/l l'oxygène dissous au départ dans la solution est en quantité trop faible pour l'oxydation complète de ce produit. De ce fait, tout l'oxygène dissous (100 %) a été consommé mais il reste cependant en solution encore une petite quantité de ce détergent (280 µg/l).

- Le Dobane J.N. sulfonate en solution dans l'eau de Saône est extrêmement stable, à quelque concentration que ce soit. De plus en présence de ce détergent, l'eau de Saône voit sa consommation en oxygène dissous, diminuer, d'autant plus que la quantité de Dobane J.N. est plus importante.

- Oxygène dissous consommé en 5 jours par l'eau de Saône pure 1,77 mg/l
- oxygène dissous consommé en 5 jours par l'eau de Saône + 150 µg/l Dobane Sulf. 1,26 mg/l
- oxygène dissous consommé en 5 jours par l'eau de Saône + 1500 µg/l Dobane Sulf. 0,80 mg/l

Nous pouvons donc dire que les différents détergents anioniques (alkylsulfate et alkylaryl sulfonate) ne se comportent pas de la même façon lorsqu'ils sont en solution dans une eau de rivière.

- Les Alkylsulfates (Laurylsulfate, Teepol) particulièrement sensibles à l'oxydation biologique augmentent la consommation d'oxygène dissous des solutions dans lesquelles ils se trouvent et très vraisemblablement pour leur propre oxydation.

- Les Alkylaryl sulfonates (Dobane sulfonate, Sinnopon "épuré biologiquement") en solution dans les eaux de rivières, ne sont pas sujets à la dégradation biologique. Leur présence amène au contraire une diminution de consommation d'oxygène dissous, c'est-à-dire une diminution de l'autoépuration par oxydation.

CHAPITRE CINQUIEME

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'AUTOOXYDATION DE DIFFERENTES SUBSTANCES EN SOLUTION

Nous venons de démontrer que, en présence de détergents du type alkyl aryl sulfonates (Dobane J.N. Sulfonate, Sinnopon), la consommation en oxygène dissous d'une eau de rivière diminue, ce que l'on peut interpréter comme une inhibition partielle des phénomènes généraux d'oxydation. On peut donc se demander si, par leur seule présence, ces détergents sont susceptibles d'empêcher ou de retarder l'autooxydation de certaines substances en solution. Parmi les plus simples, nous avons d'abord examiné le cas du Sulfate Ferreux.

INFLUENCE DES ALKYL ARYL SULFONATES SUR L'AUTOOXYDATION DU SULFATE FERREUX

1 - Essais préliminaires

Dans une fiole d'Erlenmeyer (témoin) de 100 ml, nous introduisons 50 ml d'eau distillée.

Dans une deuxième fiole d'Erlenmeyer indentique à la précédente, nous introduisons 45 ml d'eau distillée et 5 ml d'une solution de Dobane J.N. sulfonate à 1% dans l'eau distillée et à pH 7.

Puis simultanément dans les deux flacons, nous ajoutons 5 ml d'une solution extemporanée très concentrée de sulfate ferreux.

Une belle coloration verte, caractéristique des sels ferreux, se développe dans les deux fioles d'Erlenmeyer; mais au bout de quelques minutes, dans le flacon témoin, la coloration vire au jaune par suite de l'oxydation du sel ferreux en sel ferrique, tandis que dans le flacon contenant le Dobane sulfonate, ce virage, témoin de l'oxydation, ne se produit que 10 minutes plus tard.

Le détergent a donc visiblement retardé l'oxydation du sulfate ferreux. Il paraît dès lors nécessaire de déterminer quantitativement ce phénomène, en fonction de la consommation d'oxygène dissous.

2 - Détermination quantitative

Technique - Nous faisons trois galeries de six fioles d'Erlenmeyer chacune.

Les fioles de la première galerie (témoin) sont remplies avec de l'eau récemment distillée, celles de la deuxième galerie reçoivent la même eau distillée, additionnée d'une solution de Sel de Mohr ($SO_4Fe.SO_4(NH_4)_2.6H_2O$) à 1% à raison de 5 ml par litre d'eau distillée; quant aux flacons de la troisième galerie, ils sont remplis avec la même solution ferreuse contenant en plus une quantité de Dobane correspondant à 10mg/l.

Tous les flacons sont soigneusement bouchés en faisant attention de ne laisser aucune bulle d'air entre le bouchon et la surface du

liquide et immédiatement, sur trois flacons de chaque galerie, nous dosons l'oxygène dissous au départ. Les autres flacons sont conservés cinq jours à l'abri de l'air et au bout de ce laps de temps, nous dosons l'oxygène dissous restant.

La différence entre les deux dosages permet de voir la quantité d'oxygène consommé par les différentes galeries.

Pour réaliser cette méthode il faut prendre quelques précautions :

- il faut veiller à ce que le détergent ajouté ne modifie pas le pH de la solution ferreuse.

- avant de doser l'oxygène dissous par la méthode habituelle, il y a lieu d'éliminer les sels ferreux restant en solution selon la technique de RIDEAL-STEWART (61).

Pour cela ajouter à la solution contenue dans les fioles d'Erlenmeyer de 200 ml environ 1 ml d'Acide Sulfurique concentré,
1 ml d'une solution de Permanganate de Potassium (6,3g MnO_4K/1litre).
Introduire ensuite : 1 ml d'une solution de Fluorure de Potassium (40g de FK ($2H_2O$) pour 100 ml).

Boucher et agiter par renversements successifs. Eliminer complètement la coloration due au permanganate par addition de 0,5 à 1 ml de solution d'oxalate de potassium (2g de $K_2C_2O_4$, pour 100 ml). Agiter vigoureusement et porter à l'obscurité jusqu'à décoloration complète.

Ce premier temps réalisé, on dose alors l'oxygène dissous selon le procédé habituel.

Résultats

	OXYGENE DISSOUS		Oxygène consommé en 5 jours (mg/l)
	au départ (mg/l)	après 5 jours (mg/l.)	
eau distillée seule	6,23) 6,25)6,23 6,21)	6,23) 6,22)6,23 6,23)	0
Eau distillée contenant 0,5 pour 1000 de sel de Mohr	6,21) 6,23)6,23 6,24)	5,50) 5,50)5,50 5,51)	0,73
Eau distillée+ sel de Mohr 0,5/ 1000 + Dobane 10mg/l.	6,23) 6,23)6,23 6,22)	6,12) 6,11)6,12 6,12)	0,11

Ces résultats montrent que :
- tout d'abord notre eau distillée ne consomme pas d'oxygène en 5 jours.

---

(61) RIDEAL-S. STEWART G. Analyst 26, 141-146, 1901.

- que la solution de sulfate ferreux à 0,5 p.1000 consomme en 5 jours 0,73mg d'oxygène. En présence de Dobane sulfonate, cette consommation est réduite à 0,11 mg. Tout l'oxygène dissous consommé ayant servi à oxyder le sulfate ferreux, puisque l'eau distillée n'en consomme pas, on peut dire qu'en présence d'une quantité relativement faible de détergent (10 mg/l) l'autooxydation du sulfate ferreux est inhibée (l'oxydation complète du fer présent eut exigé 1,8mg d'oxygène).

Il nous a dès lors paru intéressant d'étudier, en présence de détergent, le comportement de diverses substances organiques connues pour leur oxydabilité : phénol, pyrocatéchol, adrénaline, lignine sulfonate de calcium (produit contenu dans les effluents industriels des papeteries).

B - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'AUTOOXYDATION DU PHENOL ET DU PYROCATECHOL

La technique est la même que dans l'expérience précédente; on compare la quantité d'oxygène dissous consommé en 5 jours par une solution de phénol ou de pyrocatéchol à 1 p.1000 dans l'eau distillée, avec et sans la présence de détergent.

L'expérience a été réalisée successivement avec le Dobane sulfonate et le lauryl-sulfate ajoutés aux solutions phénoliques, à des taux de 10mg/litre.

Nous avons consigné les résultats dans le tableau suivant :

a) PHENOL	O_2 dissous au départ (mg/l)	O_2 restant après 5 jours (mg/l).	O_2 consommé en 5 jours (mg/l).
eau distillée	8,77) 8,75)8,77 8,77)	8,77) 8,78)8,77 8,77	0
eau distillée + phénol 1g/l	8,08) 7,96)8 8)	7,23) 7,25)7,25 7,27)	0,75
eau distillée + phénol 1g/l + dobane s.10 mg/l	8,02) 8)8 7,99)	7,61) 7,60)7,60 7,60)	0,40
eau distillée + phénol 1g/l + laur.sulf. 10mg/l	8,04) 8)8 7,96)	7,50) 7,50)7,50 7,52)	0,50
b) PYROCATECHOL eau distillée + pyrocatéchol 1g/l	8,11) 8,09)8,09 8,09)	6,02) 6)6 6)	2,09
eau distillée + pyrocatéchol 1g/l + dob.sul.10mg/l	8,10) 8,07)8,09 8,14)	6,32) 6,30)6,30 6,28)	1,79
eau distillée + pyrocatéchol 1g/l + laur.sul.10 mg/l	8,09) 8,08)8,09 8,10)	6,19) 6,21)6,19 6,17)	1,90

Ces résultats montrent que la solution phénolique consomme en 5 jours 0,75 mg/l d'oxygène dissous pour son oxydation. Cette consommation est abaissée de 46 % en présence de "Dobane" sulfonate (10 mg/l) et de 33 % en présence de Lauryl sulfate (10 mg/l).

Dans les mêmes conditions l'autooxydation du pyrocatéchol en solution dans l'eau distillée, diminue de 14 % en présence de dobane sulfonate et de 9 % en présence de Lauryl sulfate.

C - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU LIGNINE SULFONATE DE CALCIUM.

En solution dans l'eau du Rhône, le (x) lignine sulfonate de Ca s'oxyde sous diverses influences biologiques amenant de ce fait une augmentation de la consommation d'oxygène dissous.

Nous avons voulu déterminer si cette oxydation biologique n'était pas inhibée par des quantités importantes de Dobane sulfonate.

Technique - Nous faisons 3 galeries de 6 flacons.

Les flacons de la 1ère galerie reçoivent de l'eau du Rhône, ceux de la 2ème galerie de la même eau du Rhône contenant une certaine quantité de lignine sulfonate (20 mg/l) et ceux de la 3ème galerie reçoivent de l'eau du Rhône contenant en solution du lignine sulfonate à la même concentration que précédemment et du dobane sulfonate (20 mg/l).

Nous déterminons ensuite l'oxygène dissous consommé en 5 jours par ces différentes solutions.

Résultats -

	O_2 dissous au départ (mg/l)	O_2 restant après 5 jours (mg/l)	O_2 consommé en 5 jours (mg/l).
Eau du Rhône	9,97) 9,99)9,97 9,95)	8,10) 8,12)8,10 8,10)	1,87
Eau du Rhône + Lignine s. 20 mg/l	9,96) 9,97)9,97 9,97)	6,13) 6,15)6,13 6,11)	3,84
Eau du Rhône + Lignine sul.(20mg/l) + Dobane sulf.(20mg/l)	9,93) 9,97)9,97 9,99)	7,55) 7,57)7,56 7,56)	2,41

Comme on peut le constater, l'eau du Rhône pure consomme en 5 jours, 1,87 mg d'oxygène dissous par litre. En présence de lignine sulfonate, cette consommation passe à 3,84, soit une augmentation de 1,97mg/l correspondant à l'oxydation biologique de ce produit. En présence de Dobane cette augmentation n'est plus que de 0,54. Ce qui revient à dire, que l'oxydation biologique du lignine sulfonate, en présence de Dobane, a été diminuée de 75 %.

(x) Nous remercions Monsieur le Professeur CHOPIN de la Faculté des Sciences de Lyon qui nous a fourni ce produit.

D - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'AUTOOXYDATION DE L'ADRENALINE EN SOLUTION

En présence d'adrénaline en solution, l'expérience nous a montré qu'il n'est pas possible de doser l'oxygène dissous par la technique de WINCKLER et de ce fait l'influence des détergents sur l'autooxydation de l'adrénaline ne peut être mesurée par le dosage de la quantité d'oxygène dissous consommée dans les solutions.

Nous avions pensé tourner la difficulté en éliminant, juste avant le dosage, l'adrénaline présente dans les solutions, par adsorption ou fixation sur différentes substances dont certaines ont été recommandées pour sa séparation avant dosage. Ce sont :

- le kaolin
- l'acide paranitrobenzoïque
- l'alun
- le sesquioxyde de fer
- la silice à pH neutre et acide
- le sulfate de dextrane
- le sulfate d'alumine (27).

L'expérience nous a montré qu'il n'était pas possible ainsi d'éliminer totalement l'adrénaline et de ce fait le dosage de l'oxygène dissous n'est pas possible.

Jusqu'à présent, c'est indirectement, par mesure de la quantité d'oxygène dissous consommée en 5 jours, que nous avons suivi l'oxydation d'un produit en solution dans l'eau distillée. Mais il peut être plus direct de doser soit la quantité de produit oxydé, soit celle du produit initial restant.

Dans le cas présent, nous avons cherché à doser avec précision l'adrénaline demeurée intacte, en solution dans l'eau distillée, après oxydation spontanée ou provoquée, seule ou en présence de détergent.

1°) Techniques de dosage de l'adrénaline en solution, en très petites quantités (par oxydation à l'iode)

La première méthode que nous avons envisagée est celle de FRANCKEL et ALLERS (32) dans son adaptation par DREVON (23, 24, 25) mais elle ne nous a pas paru appropriée par suite de son manque de fidélité et de sensibilité.

La technique que nous avons employée est celle de GREEN (35) dans son adaptation par PERRONET (56) mais nous avons dû y apporter quelques modifications.

---

(27) EULER VON U.S. ARCH.INT - Pharmacodyn - LXXVII - 477 - 485
(32) FRANCKEL et ALLERS Biochem - Z - 18, 39-43, 1908
(23) DREVON B. Prod. Pharm. 1, 573 - 579, 1946
(24) DREVON B. VANSTEENBERGUE M. - Prod. Pharm. 2, 14 - 19, 1947.
(25) DREVON B. A.P.F. 5, 268, 1947.
(35) GREEN D-E- RICHTER D. Bioch. Journal 31, 595-616, 1937.
(56) PERRONET M. Ann. Pharm. Fr. 6, 365-370, 1948.

Principe - On fait réagir sur la solution d'adrénaline en milieu acétique tamponné, un excès de solution d'iode; puis on mesure l'intensité de la coloration rose qui se développe, l'excès d'oxydant ayant été éliminé au préalable.

Technique -

Dans une ampoule à décantation on introduit successivement :
- solution d'adrénaline de titre variable à 1p.1000 d'ac.acétique 5ml
- solution d'acétate de sodium à 10 p.100 ..... 5ml
- solution d'iode N/50 ..... 2,5ml

On mélange et on laisse en contact 5 minutes.
On ajoute ensuite : 2,5 ml d'eau distillée et on épuise la solution par agitation avec 3 fois 5ml de benzène.

On lit la densité optique de la solution aqueuse.

REMARQUES

1°) L'adrénaline a toujours été mise en solution à la faveur de l'acide sulfurique dilué.

2°) La méthode est excellente pour des prises d'essai contenant entre 0,10 et 1 mg d'adrénaline en solution. Pour des doses supérieures à 1 mg, l'expérience nous a montré qu'il est nécessaire d'augmenter la quantité d'iode ajoutée : pour 2 mg d'adrénaline dans la prise d'essai nous employons de l'iode N/25, pour 4 mg de l'iode N/12.

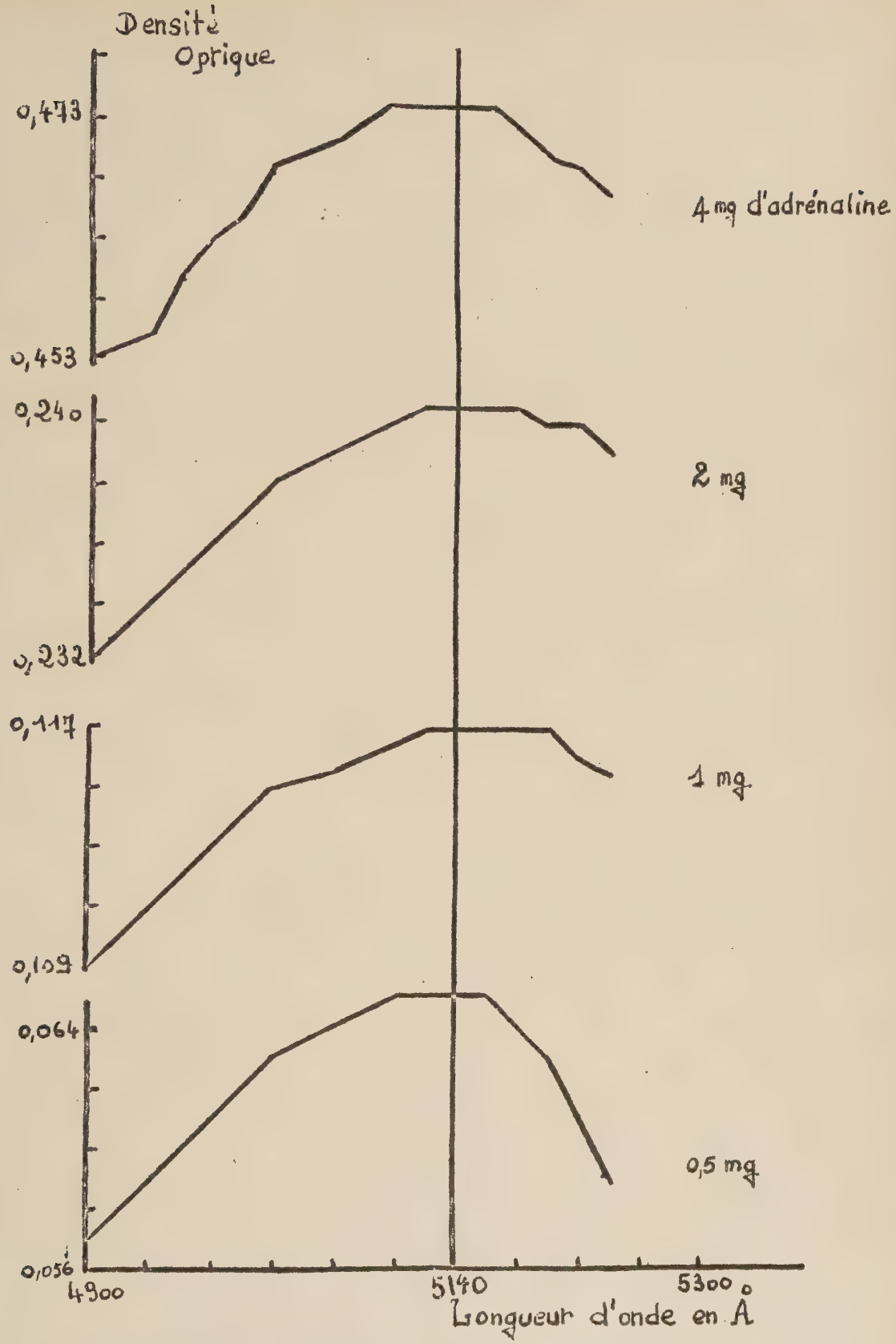
Nous avons établi dans ces conditions, une courbe d'étalonnage en déterminant l'intensité de la coloration obtenue en fonction de doses croissantes d'adrénaline dans la prise d'essai (0,10 mg, 0,15 mg, 0,20 mg, 0,25 mg, 0,50 mg, 1 mg, 2 mg, 4 mg).

En suivant l'absorption au spectrophotomètre (Jobin et Yvon) de ces colorations (graph. p. 67) entre 4900 et 5220 Å, nous avons constaté que la détermination des densités optiques devait être faite au mieux à 5140 Å.

D'autre part pour avoir une plus grande précision dans la lecture, toutes les solutions colorées obtenues après application de la méthode, doivent être convenablement diluées dans de l'eau distillée.

Voici les résultats que nous avons obtenus après application de cette méthode. Les prises d'essai sont de 5 ml et contiennent des quantités variables d'adrénaline. Après la réaction, la solution est diluée au 1/10 et la densité optique déterminée à 5140 Å.

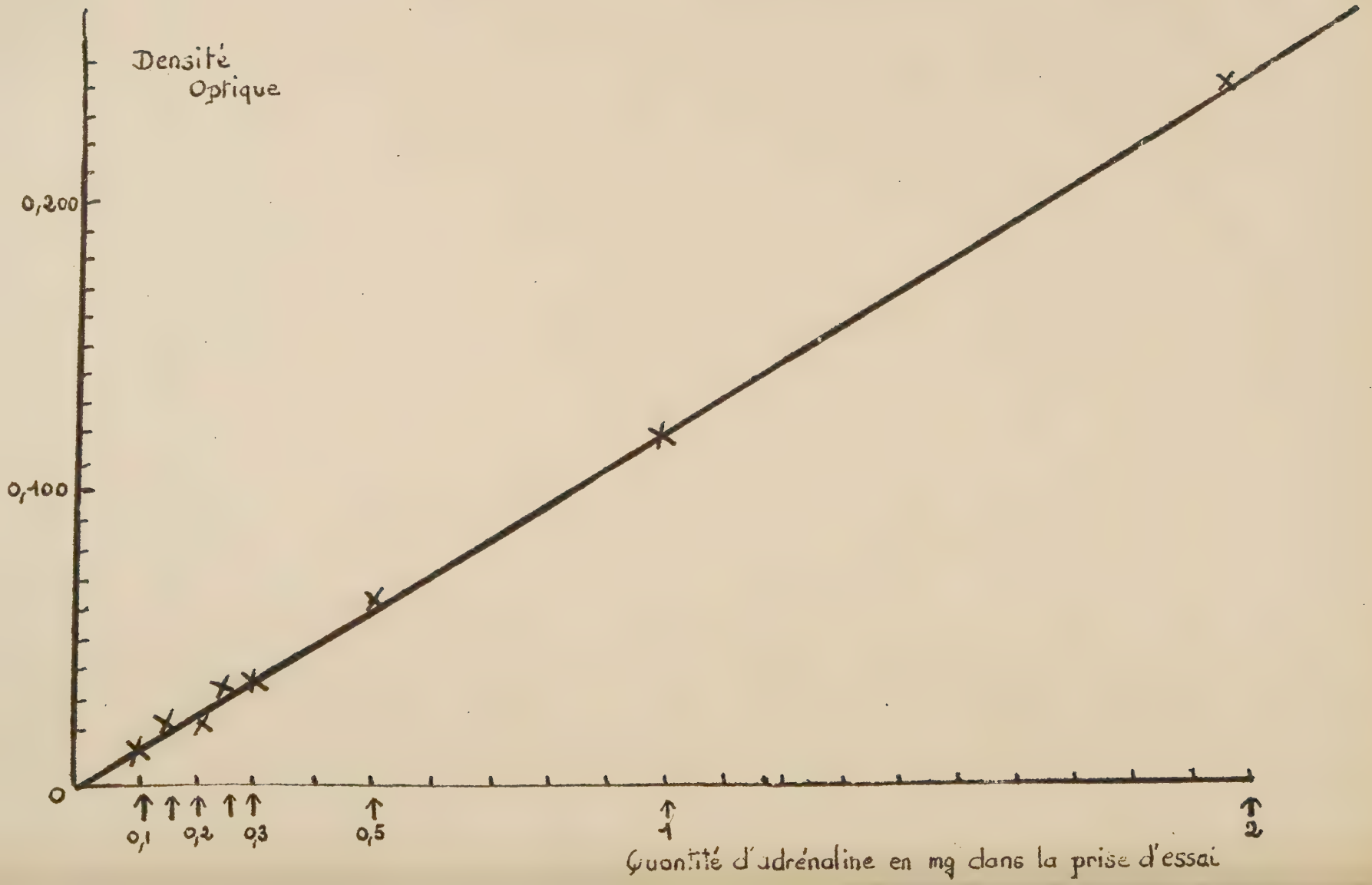
QUANTITE ADRENADINE	DENSITE OPTIQUE
0,10 mg	0,012
0,15 mg	0,021
0,20 mg	0,024
0,25 mg	0,033
0,50 mg	0,065
1 mg	0,117
2 mg	0,241
4 mg	0,474



Spectre d'absorption des mélanges réactionnels d'oxydation de l'adrénaline. Technique de GREEN-PERONNET.

Dosage spectrophotométrique à 5140 Å de l'adrénaline

selon la technique de GREEN-PERRONET modifiée



L'ensemble de ces résultats densité-optique/concentration est reporté dans le. graphiques p. 68.

Cette méthode très sensible s'est avérée applicable même en présence de grosses quantités de détergents anioniques dans la prise d'essai.

Nous nous sommes demandés si les produits d'oxydation de l'adrénaline n'étaient pas dosés par cette technique. Pour cela, à une prise d'essai de 5 ml. contenant 1 mg d'adrénaline, nous avons ajouté 1 goutte de solution d'hydroxyde de sodium N/10. Au bout de quelques secondes, nous avons eu formation d'une coloration rose, témoin de l'oxydation de l'adrénaline. Nous avons alors procédé au dosage et nous avons constaté qu'il ne restait en solution que 0,4 mg d'adrénaline les produits d'oxydation n'ont donc pas été dosés. Ce résultat pouvait être attendu du fait que nous ne dosons que l'iodo adrénochrome formé à partir de l'adrénaline initiale.

2°) Influence des détergents anioniques sur l'oxydation de l'adrénaline en solution.

Cette méthode de dosage de l'adrénaline non oxydée, nous a permis d'étudier comme précédemment le rôle des détergents.

A - DETERGENTS & ADRENALINE EN SOLUTION DANS L'EAU DE DISTRIBUTION DE LA VILLE DE LYON -

Une solution d'adrénaline dans de l'eau de distribution, conservée bouchée à l'abri de l'air et de la lumière, prend au bout de quelques jours une légère coloration rose, témoin d'une oxydation partielle.

Technique - Nous faisons 3 solutions :

la 1ère : témoin = 1 litre d'eau de distribution contenant 200 mg d'adrénaline,
la 2ème : essai 1= 1 litre d'eau de distribution contenant 200 mg d'adrénaline et 200 mg de Dobane J.N. Sulfonate
la 3ème : essai 2= 1 litre d'eau de distribution contenant 200 mg d'adrénaline et 200 mg de Lauryl sulfate

Chacune de ces solutions est répartie entre 5 fioles d'Erlenmeyer de 200 ml qui sont conservées bien bouchées (sans bulles d'air) et à l'obscurité. Tous les deux jours nous dosons la quantité d'adrénaline non oxydée restant dans une fiole d'Erlenmeyer de chacune des solutions.

Résultats	ADRENALINE mg/litre			
	au départ	2 jours après	4 jours après	6 jours après
TEMOIN (adrénaline dans eau de la ville)	200	122) 118) 120 120)	105) 100) 102 100)	96) 95) 95 95)
ESSAI 1 - adrénaline ds eau de la ville +Dobane JN 200 mg/l	200	165) 155) 160 160)	115) 116) 117 120)	95) 96) 96 97)
ESSAI 2 - Adrénaline + Lauryl s.(200 mg/l)	200	138) 140) 140 142)	109) 110) 109 108)	95) 95) 95 94)

Ces résultats montrent que le Dobane J.N. sulfonate amène un retard de l'oxydation de l'adrénaline, retard qui est comblé en 6 jours. Le Lauryl sulfate dans les mêmes conditions, donne des résultats analogues quoique un peu moins marqués.

Cependant en recommençant l'expérience avec des doses moins fortes de ces trois anioniques (2 mg/litre au lieu de 200) nous n'avons obtenu aucun résultat.

	ADRENALINE PRESENTE EN mg/lit.		
	Au départ	2 jours après	4 jours après
TEMOIN Adrénaline dans eau de la ville	200	130) 135)135 136)	110) 105)110 115)
ESSAI 1 - Adrénaline dans eau de la ville + 2mg/l. de Dobane sulf.	200	140) 135)140 145)	110) 110)110 105)
ESSAI 2 - Adrénaline dans eau de la ville +2mg/l de Lauryl sulf.	200	130) 135)135 140)	110 120)110 100)

L'oxydation de l'adrénaline en solution dans l'eau de la ville n'est donc retardée qu'en présence de doses importantes de détergents anioniques.

B - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'OXYDATION DE L'ADRENALINE EN SOLUTION DANS L'EAU DISTILLEE.

En solution dans l'eau récemment distillée, l'adrénaline ne s'oxyde que très partiellement et au bout d'un temps très long.

Nous avons donc activé cette oxydation en ajoutant à ces solutions de très petites quantités d'eau oxygénée et de sulfate de cuivre (13) puis nous avons examiné le rôle des détergents anioniques.

Technique

A 5 ml d'eau distillée contenant 1 mg d'adrénaline en solution, nous ajoutons 1 goutte d'eau oxygénée à 50 volumes et 0,1 ml de sulfate de cuivre à 1%. Après 3/4 h. de contact nous dosons la quantité d'adrénaline non oxydée restant dans la solution.

La même expérience a été réalisée en présence de Lauryl sulfate, de Teepol, de Dobane sulfonate, ajoutés successivement à la solution d'adrénaline avant l'addition des réactifs oxydants (à des doses de 1mg pour 5 ml).

---

(13) BOUVET P. Bull. Sté Chim. Biol. 31, 1073-1079, 1949.

	QUANTITE D'ADRENALINE PRESENTE en mg (dans 5 ml. solution)	
	au départ	après 3/4h. de contact avec H2O2 et SO4 Cu
TEMOIN Adrénaline dans eau distillée	1	0,70) 0,72)0,70 0,68)
Adrénaline dans eau distillée+Lauryl sulfate (1 mg)	1	0,70) 0,70)0,70 0,69)
Adrénaline dans eau distillée +Dobane sulfonate (1 mg)	1	0,72) 0,71)0,71 0,70)
Adrénaline dans eau distillée + Teepol (1 mg)	1	0,68) 0,70)0,68 0,66)

Les détergents anioniques n'ont aucune influence sur l'oxydation de l'adrénaline en solution dans l'eau distillée, en présence d'eau oxygénée et de sulfate de cuivre.

Nous avons alors refait la même expérience mais en remettant l'adrénaline en solution dans l'eau de distribution de la ville.

	QUANTITE D'ADRENALINE PRESENTE en mg DANS LA SOLUTION (5 ml)	
	au départ	après 3/4h. de contact avec les réactifs oxydants
TEMOIN Adrénaline dans eau de la ville	1	0,64) 0,65)0,65 0,66)
Adrénaline dans eau de la ville +Lauryl Sulfate (1mg)	1	0,76) 0,78)0,76 0,75)
Adrénaline dans eau de la ville+Dobane sulfonate (1mg)	1	0,80) 0,82)0,80 0,78)

Comme on peut le constater, dans l'eau de la ville, les détergents anioniques étudiés retrouvent leur pouvoir protecteur vis à vis de l'oxydation de l'adrénaline.

Ces résultats discordants entre la protection qu'exercent les détergents anioniques en présence d'oxydant dans l'eau de distribution de la ville, et au contraire, l'absence de protection dans l'eau distillée, ne nous paraissent pas explicables pour l'instant.

CHAPITRE SIXIEME

MECANISME DE L'INHIBITION DES OXYDATIONS PAR LES DETERGENTS

Les inhibitions ou retards à l'oxydation que nous venons de constater précédemment sur des molécules aussi différentes que le sulfate ferreux, le phénol, le pyrocatéchol, l'adrénaline et qui sont dus à la présence, dans la solution, des détergents anioniques, lauryl sulfate, teepol, Dobane sulfonate, eux-mêmes non réducteurs, s'expliquent difficilement.

Peut-on penser à un film protecteur des tensio-actifs, empêchant à l'interface air-solution le renouvellement de l'oxygène dissous et amenant par conséquent une diminution de l'oxydation des matières en solution, ou bien peut-on concevoir ce film enveloppant la molécule dissoute et empêchant l'arrivée à son contact des molécules d'oxygène, ce film fragile dans sa ténuité et lui-même oxydable pouvant à la longue être rompu et laisser alors se réaliser-donc avec retard - l'oxydation du substrat ?

Nous avons essayé de vérifier si l'on pouvait donner quelque base à cette hypothèse par les essais suivants :

a) influence des détergents anioniques sur la dissolution de l'oxygène atmosphérique dans l'eau.
b) influence des détergents anioniques sur la fixation de l'air atmosphérique sur les particules solides.

1 - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR LA DISSOLUTION DE L'OXYGENE ATMOSPHERIQUE DANS L'EAU.

Ce problème a déjà été envisagé par certains auteurs anglais (49; 34; 50) qui étudièrent l'influence de certaines poudres à laver du commerce, sur la saturation en oxygène d'une eau. Ces expériences furent réalisées en mettant ces produits en solution dans de l'eau bouillie, c'est-à-dire très pauvre en oxygène dissous, et la dissolution d'oxygène réalisée par agitation mécanique, était déterminée à des intervalles de temps réguliers. Ces auteurs constatèrent qu'en présence de grosses quantités de ces poudres à laver, la saturation en oxygène d'une eau était beaucoup plus longue à s'effectuer et restait même toujours en dessous de la normale.

---

(49) LYNCH-W.O.-SAWYER CN. Sewage and industrial Wastes 26, 1193-1207, 1954.
(34) GODWY W.R. SEWAGE AND INDUSTRIAL WASTES 25, 260-265, 1953.
(50) MANGANELLI R. SEWAGE AND INDUSTRIAL WASTES 24, 1057-1068, 1952.

Nous avons laissé se réaliser la dissolution de l'oxygène dans ces différentes solutions de détergents au préalable privées d'air, sans agitation, grâce aux phénomènes de diffusion entre les deux interfaces air-eau.

Expérience_ -

Dans trois béchers de même hauteur et de même diamètre intérieur, nous versons 500 ml exactement mesurés d'eau très récemment bouillie et refroidie (c'est-à-dire très pauvre en oxygène dissous).

Dans le 1er bécher nous ajoutons 3000 µg de Dobane J.N. sulfonate et 300 µg dans le 2ème. Le 3ème servira de témoin.

Nous abandonnons ces solutions 5 jours à l'air libre, mais dans une pièce à l'abri de la lumière et de toutes influences pertubatrices extérieures (courant d'air, poussière, variation de température). Au bout de ces 5 jours, nous déterminons la quantité d'oxygène dissous dans chacune des solutions.

Nous procédons de même avec le lauryl sulfate.

Résultats - Voici les résultats que nous avons obtenus avec le Dobane J.N. Sulfonate et le lauryl sulfate de sodium (Lauryl S. et Dobane S.)

SOLUTION	OXYGENE DISSOUS PRESENT EN mg/litre	
	au départ	5 jours après
TEMOIN (Eau distillée seule)	1,22	8,87) 8,90)8,90 8,92)
Eau distillée + Dobane S.600 µg/l.	1,22	8,70) 8,70)8,70 8,70)
Eau distillée +Dobane S.6000 µg/l.	1,22	7,60) 7,61)7,60 7,59)
Eau distillée + Lauryl S.600 µg/l.	1,22	8,80) 8,81)8,81 8,81)
Eau distillée + Lauryl S.6000 µg/l.	1,22	8) 7,99)8 8)

Ces Résultats montrent que les détergents diminuent sensiblement la quantité d'oxygène qu'une eau est capable de dissoudre spontanément. 6 mg de Dobane J.N. Sulfonate en solution dans 1 litre d'eau abaissent le taux d'oxygène dissous de 1,30 mg. Nous n'avons pas encore, heureusement, de concentrations aussi importantes de détergents dans nos rivières.

Mais dans les égouts le taux de "Syndets" en solution est couramment de l'ordre de 3mg/litre. Dans ces eaux extrêmement polluées, la quantité d'oxygène dissous est un facteur très important, puisque tout cet oxygène est entièrement consommé en 5 jours pour oxyder une partie

seulement des nombreuses matières en solution.

Dans ces conditions, les détergents en abaissant le taux de saturation en oxygène d'une eau, amènent du même coup une diminution de la quantité de matières oxydées. Ce qui est peu important dans une rivière où la quantité de substances oxydables est très faible par rapport à l'oxygène dissous, devient en revanche capital dans une eau très polluée.

Dans cette expérience, nous avons envisagé l'effet néfaste des détergents sur l'aération normale d'une eau, mais leur action n'est pas particulière aux liquides; de nombreux auteurs (21; 68) ont déjà étudié et constaté les perturbations amenées par les "Syndets" sur la réaération des boues activées, employées dans les stations d'épuration.

II - INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'OXYGENE ADSORBE PAR LES PARTICULES EN SUSPENSION

Nous pensons déterminer l'activité des détergents sur l'air adsorbé par les particules en suspension, en mesurant l'oxygène libéré dans une solution de détergent, dans l'eau distillée récemment bouillie, contenant en suspension de la poudre de pierre ponce.

Nous avons choisi la pierre ponce car elle est très poreuse et peut de ce fait, facilement fixer des microbulles d'air.

Technique - Dans 12 fioles d'Erlenmeyer de 200 ml nous mettons 0,25 g de pierre ponce pulvérisée et passée au tamis module 120.

- 6 de ces flacons (témoins) sont ensuite remplis avec de l'eau distillée très pure et récemment bouillie (c'est-à-dire pauvre en oxygène dissous).
- Les 6 autres (Essais) sont remplis avec la même eau distillée additionnée d'une très petite quantité de Dobane J.N. sulfonate (150 µg/l).

On bouche soigneusement sans enfermer de bulles d'air.

Sur 3 fioles d'Erlenmeyer de chaque galerie, on dose l'oxygène dissous au départ. Les autres fioles d'Erlenmeyer sont conservées à l'abri de l'air et de la lumière et on ne procèdera aux dosages que 5 jours après.

Remarques

L'eau distillée servant aux solutions, doit être très pure et récemment bouillie et refroidie. Les fioles d'Erlenmeyer doivent être remplies en faisant couler l'eau distillée dans un entonnoir dont l'extrémité touche le fond du flacon afin d'éviter au maximum la formation de bulles, ce qui aurait pour effet de dissoudre de l'oxygène et de fausser les résultats.

---

(21) DEGENS P.N. VAN DER ZEE-KOMMER J.D. Sewage and Industrial wastes 27, 10-25, 1955.
(68) SPERRY W.A. Sewage and Industrial Wastes 23, 1469-1477, 1951.

Résultats

	Oxygène dissous au départ (mg/l)	Oxygène dissous après 5 jours (mg/l)	Oxygène libéré en 5 jours (mg/l)
FLACONS TEMOINS Pierre ponce 0,25g pulvérisée	1,22) 1,23) 1,22 1,22)	1,20) 1,21) 1,21 1,22)	0
FLACONS ESSAIS Pierre ponce 0,25g +Dobane sulfonate (150 µg/l)	1,21) 1,22) 1,22 1,22)	1,50) 1,52) 1,52 1,52)	0,30

Le Dobane même en faible quantité amène une libération de bulles d'air, se traduisant par une augmentation de la teneur en oxygène dissous de la solution.

Nous avons recommencé l'expérience avec le Lauryl sulfate de sodium, le Teepol et aussi avec deux substances considérées comme des "Antioxygène" : le Topanol et l'Acide Nordihydroguiarétique.

Tous ces corps étant mis à des doses de 150 µg/l dans de l'eau distillée récemment bouillie et en présence de 0,25g de pierre ponce.

	Oxygène dissous présent au départ (mg/l)	Oxygène dissous présent après 5 jours (mg/l)	Différence (mg/l)
Solution témoin	1,88	1,88	0
Solution + lauryl S. (150 µg/l)	1,88	2,10	O_2 libéré=0,22
Solution + teepol (150 µg/l)	1,88	2,18	O_2 libéré=0,30
Solution +topanol (150 µg/l)	1,88	1,80	O_2 consommé = 0,08
Solution + Ac.Nordihydroguiarétique (150 µg/l)	1,88	1,82	O_2 consommé= 0,06

Le Lauryl sulfate et le Teepol se comportent comme le Dobane et libèrent l'oxygène fixé sur les grains de pierre ponce. Les deux "antioxygène" par contre s'oxydent malgré le peu d'oxygène dissous présent dans le milieu. Ces deux groupes de substances s'opposent nettement dans leur mécanisme d'action.

Nous avons eu dans la pratique une confirmation de cette expérience. A la suite d'une étude sur la consommation d'oxygène d'une solution très riche en matières en suspension (sable, boue) et contenant une assez grosse quantité de détergents anioniques, nous sommes arrivés à un résultat assez surprenant :

Non seulement cette solution, conservée bien bouchée, ne consommait

pas d'oxygène, mais encore on en retrouvait au bout de 5 jours un taux supérieur à celui du départ. L'expérience recommencée plusieurs fois, donna les mêmes résultats et nous les avons consignés dans le tableau ci-dessous :

	Oxygène dissous présent au départ		après 5 jours		Oxygène libéré en 5 jours (mg/l)
ESSAI 1					
Eau distillée	8,65)		8,90)		
+ sable & boue	8,66)	8,65	8,92)	8,90	0,25
+ Dobane sulfon. 500 µg/l	8,63)		8,88)		
ESSAI II					
Eau distillée	8,70)		8,92)		
+ sable & boue	8,71)	8,71	8,91)	8,91	0,20
+ Dobane sulfon. 500 µg/l	8,72)		8,91)		

Cette libération d'oxygène, dans ces flacons bien bouchés, surprenante à priori, trouve son explication dans l'expérience précédente : le détergent a libéré tout l'air atmosphérique fixé sur les nombreuses particules contenues dans la solution, amenant de ce fait une augmentation de la quantité d'oxygène dissous.

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR LA FIXATION DE BULLES D'AIR PAR LES PARTICULES EN SUSPENSION

Comme nous venons de le constater, les détergents anioniques en solution, en expulsant les bulles d'air accrochées sur les particules en suspension, amènent une libération d'oxygène dans la solution. Mais nous pouvons reprendre le problème à l'envers et nous demander si en présence de détergents, les particules en suspension ne sont pas empêchées de fixer sur leurs parois, les microbulles d'air.

D'où les expériences suivantes :

Principe

- 1er temps : désaération des grains de pierre ponce en solution par chauffage sous vide.
- 2ème temps : Réaération de la pierre ponce par agitation avec et sans présence de détergents.
- 3ème temps : dosage de l'oxygène libéré en 5 jours par ces grains de pierre ponce.

Technique

- 1er temps : désaération de la pierre ponce.

Nous introduisons dans 5 fioles d'Erlenmeyer, 0,25g de poudre de pierre ponce et 40 ml d'eau distillée. Puis au moyen de l'appareil à évaporer, décrit par M. le Professeur CHAMBON (15) nous faisons le vide simultanément dans chacune de ces fioles d'Erlenmeyer.

---

(15) CHAMBON M. Ann. Phar.Fr. 15, 64-67, 1957.

Cependant afin d'obtenir une "désaération" plus complète de la pierre-ponce, le vide est réalisé tout en maintenant les fioles d'Erlenmeyer au bain-marie bouillant, environ 1/2 h.

- 2ème temps : réaération.

La majeure partie de l'air fixé par les grains de pierre-ponce étant chassé, nous ajoutons dans 3 fioles d'Erlenmeyer une quantité de Dobane voisine de 500 µg/l. Puis nous agitons longuement et identiquement chaque flacon non bouché afin de provoquer une fixation maximum d'air sur les grains de pierre-ponce. Nous laissons ensuite décanter et nous éliminons tout le surnageant, laissant seulement la pierre-ponce au fond de chacune des 3 fioles d'Erlenmeyer.

- 3ème temps : dosage

Nous remplissons toutes les fioles d'Erlenmeyer avec de l'eau distillée, récemment bouillie et refroidie, contenant une petite quantité de Dobane 150 µg/l. Ce détergent va provoquer l'élimination de toutes les bulles d'air fixées sur les grains de pierre-ponce et en conservant ces flacons bien bouchés, nous déterminons au bout de 5 jours la quantité d'oxygène libéré dans chacune des solutions.

Résultats

au départ - L'eau bouillie, additionnée de détergent contient 2 mg/l. d'oxygène dissous.

après 5 jours - la solution témoin (c'est-à-dire pierre-ponce réaérée sans détergent) contient 2,43 mg d'oxygène dissous par litre. Les grains de pierre-ponce ont pu libérer dans ces fioles d'Erlenmeyer, 0,43 mg d'oxygène.

- la solution essai (c'est-à-dire pierre ponce ré en présence de Dobane sul) contient au bout de 5 jours 2,19 mg d'oxygène dissous. Les grains de pierre ponce n'ont libéré que 0,19 mg d'oxygène.

Il apparait donc que les conditions de libération d'oxygène étant les mêmes dans les deux expériences, la pierre-ponce aérée en présence de détergent, a libéré moins d'oxygène que le témoin, ce qui indique qu'elle a dû en fixer beaucoup moins.

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION

Le travail que nous avons entrepris sur l'action des détergents en solution dans les eaux de rivières en tant qu'inhibiteur des oxydations, ne semble pas avoir fait l'objet de travaux antérieurs. La plupart des chercheurs se sont surtout attachés à démontrer les actions néfastes des "Syndets" sur les processus de purification des eaux mis en oeuvre dans les stations d'épuration.

La formation de mousses abondantes obturant les canalisations, la non sédimentation des particules en suspension, la réaération difficile des boues activées, dues en grande partie à la présence dans les eaux de détergents, sont surtout les problèmes qui ont été étudiés et auxquels on s'est efforcé d'apporter des solutions.

Pour déterminer la responsabilité des détergents dans ce domaine, il nous a fallu au préalable vérifier leur présence dans les eaux des fleuves et pour cela, chercher une méthode permettant leur dosage en très petite quantité.

METHODES DE DOSAGE DES DETERGENTS

Les premières méthodes que nous ayons envisagées sont des méthodes physiques permettant le dosage des détergents par l'abaissement de la tension superficielle, qu'ils déterminent dans les solutions où ils se trouvent. Ces méthodes n'ont pu nous convenir car elles ne sont pas assez sensibles et ne s'appliquent en général qu'aux solutions pures.

Les méthodes chimiques de dosage des détergents sont plus spécifiques puisqu'à chaque classe ionique, correspond une méthode particulière.

a) détergents anioniques

Pour les détergents anioniques, sulfatés ou sulfonés, la plupart des techniques de dosage utilisent la formation d'un complexe soluble dans le chloroforme, entre le détergent anionique et un colorant approprié. Ces techniques sont inspirées, mais en l'inversant, de la méthode de PRUDHOMME (57) qui proposa le dosage de bases alcaloïdes par un colorant acide.

La technique de MOORE (53) au vert de méthyle, donnée pour très sensible et très spécifique, ne permet pas le dosage de quantités de détergent inférieures à 1 mg/litre.

La technique que nous avons employée, au bleu de méthylène, nous a donné d'excellents résultats. Elle permet, par lavage en milieu acide du complexe formé : détergent-bleu de méthylène, d'éliminer la plupart des interférences.

---

(57) PRUDHOMME R.O. "Nouvelles méthodes colorimétriques de dosage de la quinine dans les liquides organiques" J.Pharm.Chim. 1, 8-17, 1940.

(53) MOORE W. KOLBESON R.A. Anal. Chem. 28, 161-163, 1956.

De cette façon nous avons pu, dans des eaux très polluées, arriver à doser des quantités de détergent voisines de 50 µg/litre sans toutefois différencier les alkyl sulfates des alkyl aryl sulfonates.

b) Détergents Cationiques et non ioniques

Parmi les détergents cationiques, les ammoniums quaternaires sont très employés dans certaines industries, les laiteries notamment, pour leur activité bactéricide. Il nous a donc paru nécessaire de trouver une méthode permettant leur dosage en très petite quantité, et la technique de CHARONNAT (17) nous a donné d'excellents résultats.

Cependant par suite de leur emploi assez restreint, et étant donné que les détergents anioniques les précipitent, nous n'avons pas réussi à les doser dans les eaux fluviales et les eaux d'effluents. Il ne nous a donc pas paru nécessaire, pour l'instant, de poursuivre leur étude.

Quant aux détergents non ioniques, ils sont encore très peu répandus en France dans l'économie ménagère, et nous ne les avons pas étudiés.

DOSAGE DES DETERGENTS ANIONIQUES DANS LES EAUX DES FLEUVES ET DES EFFLUENTS

Malgré la grande sensibilité de la méthode de dosage au bleu de méthylène que nous avons adoptée, il ne nous a pas été possible de doser directement les détergents en solution dans les eaux du Rhône et de la Saône. C'est pourquoi nous avons eu recours à un perfectionnement (69) permettant la concentration des détergents dans la prise d'essai, par adsorption sur le charbon activé.

Cette technique, appliquée à nos deux fleuves lyonnais, nous a permis de constater, dans l'eau du Rhône prélevée en aval de la ville de Lyon, la présence de détergents anioniques à des taux de 33 µg/litre cette concentration atteignant 111 µg/litre dans l'eau de la Saône prélevée à la sortie de la ville.

Ces taux, relativement faibles en comparaison de ceux signalés en Angleterre, s'expliquent par l'importance de ces deux fleuves. Le débit de la Saône étant d'environ 100 m3/seconde, la quantité de détergents anioniques présents étant d'environ 111 mg/m3, on peut se faire une idée de l'importance de la consommation de ces produits.

Dans un pays comme l'Angleterre, moins favorisé quant aux rivières, on conçoit facilement que la concentration en détergents soit très élevée.

La quantité de détergents anioniques présents dans les eaux d'égouts de la ville de Lyon, varie considérablement suivant le lieu du prélèvement. En moyenne, nous trouvons entre 1 et 3 g. de détergents

---

(17) CHARONNAT ET COLL. A.P.F. 15, 673 - 676, 1957.
(69) SUBCOMMITTEE An. Chem. 28, 1827-38, 1956.

anioniques par m3. Il faut tenir compte du fait que tous les prélèvements ont été effectués aux alentours de 9 heures du matin, ce qui correspond à peu près à l'heure de la toilette individuelle et de la vaisselle du petit déjeuner. Mais en fait, la courbe de débit des égouts montre, tant dans les effluents surtout résidentiels (presqu'île et rive droite du Rhône) que dans les effluents surtout industriels (égouts Berthelot), une pointe entre 13 heures et 14 heures.

STABILITE DES DETERGENTS DANS LES EAUX DE RIVIERE

Nous avons remarqué que la stabilité des détergents anioniques, en solution dans les eaux de rivières, est très différente selon le type de molécule. Les alkyl-sulfates, type lauryl-sulfate et "Teepol", disparaissent rapidement par suite de leur très grande sensibilité à la dégradation biologique; les alkyl-aryl-sulfonates en revanche, très résistants, persistent à des taux constants.
Ce phénomène avait déjà été envisagé.

Selon HAMMERTON (36) cette différence de sensibilité n'est pas liée à la présence dans la molécule d'un ou plusieurs groupements aryl, mais dépend exclusivement de la configuration du groupe alkyl.

Si ce groupe possède une chaine droite, le composé est très sensible à l'oxydation biochimique, mais s'il est ramifié, la dégradation bactérienne est retardée suivant le degré de ramification.

Pour BOGAN (10) la dégradation biochimique des détergents synthétiques est aussi une fonction de leur constitution chimique. Les molécules possédant un ou plusieurs cycles sont biochimiquement stables et peu dégradées. En revanche, les détergents à chaine droite sont rapidement détruits, certains même étant susceptibles de servir de nourriture bactérienne.

En fait, il semble que la présence d'un cycle dans la molécule lui confère une résistance accrue. Les alkyl aryl sulfonates que nous avons étudiés ("Sinnopon" Dobane J.N. sulfonate) sont très stables dans les eaux de rivières.

Parmi les alkyl sulfates, la dégradation biologique semble retardée suivant le degré de ramification. Les expériences que nous avons réalisées nous ont permis de constater que le lauryl-sulfate, alkyl à chaine linéaire, en solution dans les eaux d'égouts, disparaissait complètement en quatre jours, tandis que le Teepol, alkyls sulfates secondaires, semblait présenter un certain retard à la dégradation bactérienne.

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR LA D.B.O.5

La technique de dosage de l'oxygène dissous, adaptée de la méthode officielle, nous a permis de mesurer la quantité d'oxygène dissous consommée en 5 jours par certaines eaux et de déterminer ainsi l'influence des détergents sur l'oxydation des matières en solution.

---

(36) HAMMERTON C. Appl.Chem. 5, 517 - sept. 1955.
(10) BOGAN R.H. SAWYER C.N. Sewage and Industrial wastes 26, 1069-1080, 1954.

Nous avons pu constater la consommation accrue d'oxygène dissous dans une eau contenant, un alkyl sulfate primaire comme le Lauryl sulfate, un alkyl sulfate secondaire comme le Teepol. Cette augmentation d'oxygène consommé est lié à l'oxydation biologique de ces molécules, ainsi qu'en témoigne la disparition concomittante du détergent dosable.

Dans les eaux de rivières, il ne nous a pas paru possible de mettre en évidence le rôle des alkyl sulfates en tant qu'inhibiteurs des oxydations, par suite de la rapidité de leur dégradation, qui peut par ailleurs enrichir la pollution organique, mais aussi servir d'aliment à la faune aquatique.

Nous avons pu cependant constater, en mettant en solution dans une eau fluviale (Rhône) de grosses quantités (1500 µg/litre) de Lauryl sulfate ou de Teepol, une disparition complète en 5 jours de l'oxygène dissous, consommé pour l'oxydation de ces molécules de détergents, et on peut se demander si cette oxydation des alkyl-sulfates ne s'est pas faite préférentiellement par rapport aux autres matières en solution, dont la charge persistera ainsi plus longtemps.

Les expériences que nous avons réalisées avec les alkyl-aryl-sulfonates ("Sinnopon", Dobane sulfonate) nous ont montré l'action inhibitrice de ces détergents sur la consommation d'oxygène dissous, dans les eaux du Rhône et de la Saône, vraisemblablement liée à une diminution de l'oxydation des matières en solution, proportionnellement à leur concentration. C'est alors que nous avons cherché une preuve chimique de cette inhibition, bien que nous n'éliminions pas l'influence toxique du produit sur les algues ou les bactéries.

INFLUENCE DES DETERGENTS SUR L'AUTOOXYDATION DE CERTAINES SUBSTANCES

Nous avons envisagé des molécules très diverses, minérales comme le sulfate ferreux et le sel de Mohr, organique comme le phénol, le pyrocatéchol, le lignine sulfonate de calcium, l'adrénaline.

- Le phénol a été étudié, car il peut se trouver dans les eaux de rivière à des concentrations élevées, chaque grande ville possédant généralement des industries chimiques et surtout des usines à gaz rejetant dans le fleuve le plus proche des composés phénoliques en assez grande quantité.

Nous avons choisi aussi le lignine sulfonate de calcium, car de nombreux auteurs (75; 54) estiment que les détergents ne sont pas les seuls responsables de la formation de mousses à la surface des eaux et que certaines industries, les papeteries notamment rejettent dans les effluents de nombreux produits moussants comme le lignine sulfonate. Nous avons pu constater que le lignine sulfonate, subissant lui aussi la dégradation biologique, n'avait qu'une action très limitée mais que par contre en présence de détergents, son pourcentage d'oxydation diminuait, ce qui lui permettait de demeurer en solution beaucoup plus longtemps.

---

(75) ZOBELL C.E.Biol. Bull. 78, 388-402, 1940.
(54) MOSS H.V. Soap and Chem. Spec. 23, 43-46;53-54, 1957.

- En présence d'adrénaline, il est difficile de doser l'oxygène dissous dans une solution par la méthode officielle (42) par suite de l'apparition d'une coloration rose rendant impossible le titrage de l'iode par l'hyposulfite. Nous n'avons donc pas pu étudier l'influence des détergents anioniques par mesure de la consommation d'oxygène dissous des solutions,et nous avons dû chercher une méthode nous permettant de doser l'adrénaline restant en solution, après oxydation limitée avec et sans présence de détergents.

La première méthode que nous avons essayée est celle de FRANKEL et ALLERS (32). Le dosage est réalisé par oxydation de l'adrénaline par l'acide iodique et détermination spectrophotométrique de la coloration rose obtenue. Cette méthode ne nous a pas paru appropriée car la coloration obtenue n'est pas stable et varie avec le temps, évoluant du jaune orangé au violet.

Ceci est probablement dû au fait que l'excès de réactif oxydant n'est pas éliminé après la réaction.

La technique que nous avons utilisée est une adaptation de la méthode de GREEN (35). Elle consiste à faire réagir sur la solution d'adrénaline acétique (Acétate de soude - acide acétique) un très sensible excès d'iode et à mesurer à 5140 Å l'intensité de la coloration rose qui se développe, en éliminant au préalable l'iode en excès, ce qui permet à la coloration de rester stable.

Nous avons vérifié sur l'iodoadrénochrome que nous avons préparé selon la technique de RICHTER (60) et dont nous avons noté dans le spectre visible un maximum en palier à 5140 Å, que le dosage colorimétrique que nous effectuions, correspondait à la formation de ce dérivé exactement défini.

- L'application de cette méthode nous a permis de constater que l'autooxydation de l'adrénaline en solution dans l'eau de la ville, était retardée par la présence de quantité importante de détergents.

Nous avons pu montrer de la même façon que l'oxydation de l'adrénaline en solution dans l'eau de distribution de la ville, par l'eau oxygénée catalysée par le sulfate de cuivre, était retardée en présence de détergent. Cette action protectrice disparaît par contre, si l'expérience est réalisée dans l'eau distillée.

Cette protection exercée par les détergents sur l'oxydation de l'adrénaline,et qui n'a lieu que lorsque l'expérience est réalisée dans l'eau de distribution de la ville, est difficilement explicable.

Peut-être existe-t-il dans cette eau potable des substances susceptibles de favoriser cette action des détergents ? Nous avons pour cette raison recherché la présence éventuelle d'hypochlorites dans les eaux de distribution de la ville par la méthode à l'orthotolidine, mais les quantités présentes sont trop faibles pour être mises en évidence et le mystère persiste.

---

(42) Journal Officiel N° 118, 5493-5494, 18 mai 1950.
(32) FRANKEL S.-ALLERS R. Bioch.Zeit. 18, 39-43, 1909
(35) GREEN D.E. - RICHTER D. - Bioch.J. 31, 596-616, 1937.
(60) RICHTER D. - BLASHKO H.J. Chem. Soc. 601, 1937.

MECANISME DE L'INHIBITION DES OXYDATIONS PAR LES DETERGENTS

Nous avons constaté dans les expériences précédentes que les alkyl aryl sulfonates diminuaient la consommation d'oxygène dissous des eaux de rivières, en inhibant l'oxydation des matières en solution.

Cette action inhibitrice des détergents s'explique difficilement. On admet généralement que les tensio-actifs en solution peuvent s'étaler et recouvrir d'un mince film toutes les particules solides se trouvant dans le milieu.

C'est de la même façon que l'on peut interpréter l'action des détergents dans les lessives; ils s'infiltrent entre la souillure et son support, permettant ainsi une libération de la crasse émulsionnée.

Nous avons cherché à apporter à cette hypothèse quelques bases expérimentales. Nous adressant à des particules poreuses susceptibles de retenir des bulles gazeuses, nous avons essayé de vérifier l'influence des détergents sur ces particules. Notre choix s'est porté sur la pierre-ponce finement pulvérisée et nous avons eu la confirmation d'une libération d'oxygène dans le milieu aqueux contenant le détergent.

Cette expérience étant faite évidemment avec un témoin sans détergent, tout se passe comme si le film d'anionique s'insinuait entre le support et le gaz occlus, refoulant celui-ci dans le milieu extérieur.

Nous devons rattacher au même phénomène, la constatation que nous avons faite, lors de la détermination chimique de la D.B.O.5 en présence de détergent.

Nous avions constaté, en présence de ces derniers, que l'empois d'amidon ne jouait plus son rôle d'indicateur sensible. En effet si en présence d'iode, l'empois d'amidon dans la solution de détergent donne bien un virage au bleu, l'addition ultérieure de solution titrée d'hyposulfite n'amène point de décoloration franche, laissant persister même avec un sensible excès une coloration rose violacée. S'agit-il d'un complexe Iode-amidon protégé par le film ?

En poussant le phénomène plus loin, on peut admettre que ce film protecteur enveloppe non seulement les substrats solides se trouvant dans la solution, mais aussi les microorganismes vivants et même les molécules en solution.

M. le Professeur CHAMBON a pu constater dans l'eau de la Saône, malgré un taux d'oxygène dissous voisin de la saturation, la présence de nombreux germes anaérobies.

On peut penser, qu'isolés du milieu ambiant par une mince pellicule de détergent, ils ont pu se maintenir dans ce milieu oxygéné défavorable.

Dès lors on peut admettre que les molécules des différentes substances en solution, puissent de la même façon, être à l'abri des molécules d'oxygène dissous par ce film protecteur des tensio-actifs.

L'extrême minceur de celui-ci, telle que l'on pourrait la concevoir en fonction de la quantité de détergent en solution, explique sa très grande fragilité et ses possibilités de rupture, surtout s'il est lui-même oxydable.

Nous avons pu d'autre part, mettre en évidence une inhibition de la dissolution d'oxygène atmosphérique dans l'eau. Ce phénomène ne peut également s'expliquer que par la présence à l'interface air-solution d'une couche monomoléculaire de détergent empêchant ou retardant le renouvellement de l'oxygène dissous.

STABILITE DES DETERGENTS EN SOLUTION DANS L'EAU PURE

Dans les expériences précédentes nous avons constaté la présence dans les eaux fluviales de quantités assez importantes de détergents et nous avons pu mettre en évidence leurs rôles inhibiteurs dans l'oxydation des matières en solution. Nous avons été conduit à essayer d'éliminer ces détergents nuisibles soit par des moyens physicochimiques (adsorption), soit par des procédés chimiques (oxydation de leurs molécules).

Nous savions déjà que les détergents en solution, pouvaient être adsorbés quantitativement par le charbon activé puisque nous avions employé ce moyen de concentration pour doser les détergents présents dans les eaux de rivières. Aussi, avons-nous voulu voir si, avec d'autres substances, plus abordables du point de vue pratique et industriel, il était possible d'obtenir les mêmes résultats.

Parmi les différents produits que nous avons essayés, peu se sont révélés actifs sur la retenue des détergents en solution.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le charbon de bois et la boue d'étangs séchée. Leurs pouvoirs adsorbants demeurent cependant bien au-dessous de celui du charbon activé puisqu'ils n'adsorbent qu'environ 20 % du détergent anionique en solution.

Par oxydation des molécules de détergents anioniques en solution, nous sommes arrivés à de meilleurs résultats.

L'oxydation à froid par l'eau oxygénée, catalysée par le sulfate ferreux ou le sulfate manganeux, provoque une altération significative de ces molécules de détergents.

Bien qu'effectués sur une petite échelle, dans des solutions pures, ces résultats permettent de constater que ces détergents anioniques, alkyl sulfates, aussi bien qu'alkyl aryl sulfonates, sont sensibles aux oxydations chimiques.

Il ne semble pas que dans les stations d'épuration, ait été envisagée la mise en oeuvre de méthodes chimiques ou physico-chimiques associées pour la destruction de ces molécules.

Par contre, nous avons vu la part très large faite à l'épuration biologique, notamment au moyen des boues activées (74).

---

(74) WUHRMANN-K - Sewage and Industrial Wastes 26, 1-27, 1954.

Cependant, nos expériences ont montré la résistance des alkyl-aryl-sulfonates à ses agents, ce qui donne à penser que ces efforts risquent de n'atteindre que très imparfaitement leur but.

Dès lors, nous serions tentés de penser, à moins que l'on ne dispose de réactions chimiques sur le plan industriel pour éliminer les effets toxiques des alkyl-aryl-sulfonates, que la salubrité des eaux de surface gagnerait à ce que les alkyl sulfates se substituent aux alkyl-aryl sulfonates - étant plus facilement dégradés et par conséquent, de nuisance moins durable.

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSION

L'observation d'une discordance flagrante entre la faible demande biochimique d'oxygène en 5 jours (D.B.O.5) de la Saône après sa traversée de Lyon et sa haute charge en matière organique, incita M. le Professeur CHAMBON à soupçonner la présence d'un inhibiteur d'oxydation dans la Saône. Il nous a confié l'étude de la responsabilité des détergents dans ce domaine.

En fait, nous nous sommes limités à l'étude des détergents anioniques:alkyl sulfates et alkyl aryl sulfonates alcalins dont la consommation s'est considérablement accrue ces dernières années et surtout dans l'économie ménagère.

1°) Nous avons mis au point le dosage des détergents anioniques, sulfatés ou sulfonés, en très faibles quantités dans les eaux. Les dosages réalisés dans les fleuves et égouts de notre région nous ont permis de constater la présence de ces détergents à des taux non négligeables.

Si dans l'eau du Rhône, après sa traversée de Lyon, on ne trouve par litre que 30 µg. de détergents anioniques, cette concentration passe à 111µg. dans l'eau de la Saône et atteint 3 mg. dans les eaux d'égouts de la ville.

Ces quantités sont encore très inférieures à celles enregistrées dans certaines rivières étrangères, anglaises en particulier.

2°) Ces dosages nous ont permis de constater qu'en solution dans les eaux de rivières, les alkyl sulfates (Lauryl sulfate de sodium, "Teepol") s'altèrent assez rapidement, disparaissant en 4 jours sous les influences biologiques; en opposition les alkyl-aryl sulfonates ("Sinnopon", Dobane J.N. sulfonate de sodium) insensibles à cette dégradation, y persistent à un taux constant.

3°) En suivant l'évolution au bout de 4 jours des détergents anioniques contenus initialement dans un effluent quelconque (industriel ou domestique) nous avons constaté que 20 % seulement de ces détergents étaient dégradés, donnant à penser que les 80 % restant sont vraisemblablement des alkyl-aryl-sulfonates.

4°) Les alkyl-sulfates, dans les eaux fluviales, soumises à l'oxydation biologique, sont rapidement dégradés et entraînent de ce fait une consommation accrue de l'oxygène dissous, proportionnelle à leur concentration, c'est-à-dire une élévation de la D.B.O.5.

5°) Par des procédés physiques et physicochimiques, nous avons étudié la stabilité de ces détergents anioniques en solution pure.

- par adsorption, seul le charbon activé permet une élimination quantitative des détergents anioniques, aussi bien alkyl-sulfates que alkyl-aryl-sulfonates :

- le charbon de bois, plus abordable du point de vue pratique, n'adsorbe que 25 % des molécules d'alkyl sulfates en solution. Cette

élimination est réduite à 20 % avec les détergents du type alkyl-aryl-sulfonate.

- Les terres dites adsorbantes du type bentonite, floridin, terre à foulon, très utilisées dans l'industrie pour leur pouvoir adsorbant, sont inefficaces sur la retenue de ces deux types de détergents anioniques.

- L'oxydation des molécules de détergents anioniques en solution aqueuse et à froid par l'oxygène, les hydroperoxydes organiques, l'hémoglobine, n'est que très limitée. Mais l'oxydation par l'eau oxygénée catalysée par l'ion Mn^{++} (sulfate) et l'ion Fe^{++} (sel de Mohr), provoque une altération significative de ces molécules de détergents, susceptible de leur faire perdre leur caractère spécifique utilisé pour les dosages.

Dans le cas du Lauryl-sulfate, cette disparition peut atteindre 99 % pour des doses assez élevées en eau oxygénée et en catalyseur mais qui demeure encore à 54 % avec des doses 5 fois moindres.

- Le Dobane sulfonate (alkyl aryl sulfonate) qui s'était révélé à l'abri des actions biologiques, est ici presque aussi sensible que le Lauryl sulfate à l'oxydation par l'eau oxygénée en présence de catalyseurs.

6°) La recherche d'un pouvoir inhibiteur des oxydations biologiques dans les eaux, poursuivie par la mesure de la demande biochimique d'oxygène en 5 jours (D.B.O.5.), nous a conduit à adapter la méthode officielle de dosage de l'oxygène dissous.

- En appliquant cette technique à de l'eau du Rhône prélevée au centre de la ville, nous avons constaté que sa D.B.O.5 était de 3,4mg/l. En présence d'une quantité de Dobane sulfonate correspondant à 150 µg/l. cette consommation est réduite à 2,52 mg/l.

- L'eau de la Saône prélevée à la sortie de la ville de LYON (Mulatière), dans les mêmes conditions, consomme en 5 jours 1,77 mg d'oxygène dissous. En présence de faible quantité de Dobane sulfonate (150 µg/l) cette consommation est réduite à 1,26 mg/l et pour des doses en Dobane sulfonate 10 fois supérieures, elle n'est plus que de 0,80 mg/l.

- 7°) On pourrait invoquer quelques actions toxiques des détergents sur la flore et la faune des eaux pour rendre compte de l'inhibition de la consommation de l'oxygène dissous et, partant, inhibition d'une des causes de l'autoépuration; mais nous avons cherché à mettre en évidence une inhibition de l'autooxydation chimique et ceci au niveau de diverses molécules bien définies.

a) la comparaison des quantités d'oxygène consommé dans des solutions pures de substrat autooxydable, avec les quantités consommées par ces mêmes substrats en présence de détergent, montre que :

- en présence de Dobane-sulfonate choisi comme alkyl-aryl-sulfonate (10 mg/l) l'autooxydation spontanée du sulfate ferreux en solution dans l'eau distillée est abaissée de 85 %, celle du phénol est réduite de 50 %, celle du pyrocatéchol de 11 %.

b) L'adrénaline, substrat éminemment oxydable, pouvant être un test très sensible, n'a pu être étudié par la méthode précédente.

Nous avons dû procéder aux dosages comparatifs des quantités résiduelles d'adrénaline après autooxydation limitée. Ce changement de principe nous a conduit à l'adaptation d'une méthode de dosage par oxydation à l'iode et titrage spectrophotométrique de l'iodoadrénochrome formé.

1°) nous avons suivi l'autooxydation spontanée de l'adrénaline en solution dans l'eau de distribution de la ville à des taux de 200 mg/litre.

En deux jours, cette oxydation qui est de 40 %, est réduite de moitié en présence de dobane sulfonate et de 30 % en présence de lauryl sulfate (à des doses de 200 mg/l).

Au bout de 6 jours, le taux d'oxydation passe à 50 % même en présence de ces détergents. Il y a donc eu un retard de l'autooxydation de l'adrénaline en présence de détergent.

2°) L'autooxydation de l'adrénaline dans l'eau fraichement distillée, est très limitée. Nous avons été conduit à activer cette oxydation par addition de petite quantité d'eau oxygénée et de sulfate de cuivre. Dans ces conditions, ces détergents anioniques ne jouent aucun rôle protecteur. En revanche, ils retrouvent leur activité retardatrice si l'expérience est réalisée dans l'eau de distribution de la ville.

8°) L'inhibition des autooxydations précédemment étudiées, ne saurait s'expliquer par un phénomène purement chimique. Les hypothèses s'inspirant de la formation de film protecteur des molécules en solution, empêchant le contact des molécules d'oxygène dissous, ou refoulant dans la solution celles qui auraient été faiblement liées, ont été partiellement soumises aux vérifications suivantes :

- En étudiant la dissolution de l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire, nous avons constaté que les détergents anioniques diminuent sensiblement la quantité d'oxygène qu'une eau est capable de dissoudre spontanément. Cet abaissement peut atteindre 1,30 mg/litre en présence d'une quantité de Dobane-sulfonate voisine des quantités d'alkyl-aryl-sulfonates se trouvant habituellement dans les eaux d'égouts.

L'étude de l'action des détergents, alkyl-aryl-sulfonates ou alkyl-sulfates à des taux de 150 mg/litre sur les particules solides en suspension dans l'eau, nous a permis de mettre en évidence un enrichissement de la solution en oxygène. Celui-ci paraît vraisemblablement dû à la libération de microbulles d'air, qui, fixées sur ces particules solides ont été expulsées lors de la formation du film tensio-actif, autour de la particule.

Inversement l'imprégnation préalable de ces particules en suspension par une solution de ces détergents anioniques, réduit la quantité d'air qu'elles pourraient adsorber.

9°) La diversité convergente de nos investigations et dosages chimiques, affirme le rôle inhibiteur ou freinateur d'oxydation et, partant, inhibiteur de l'autoépuration des fleuves, joué par les détergents anioniques.

Ce rôle inhibiteur peut se rattacher à la formation d'un film protecteur, fragile, autour de la molécule en solution. Ce film enveloppe de même les particules solides inertes ou animées, limitant l'accès de l'oxygène dissous.

Cependant les alkyl sulfates, contrairement aux alkyl aryl sulfonates, sont sensibles aux dégradations biologiques.

L'adsorption par le charbon végétal de ces deux types de détergent, et leur oxydation par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par les sels ferreux ou manganeux, peuvent offrir des voies de recherche à leur élimination.

Le Président de la Thèse,

Professeur CHAMBON

Vu et permis d'imprimer
Lyon, le 7 Juin 1960

Vu, le Doyen,

H. HERMANN

Le Recteur, Président du
Conseil de l'Université,

André ALLIX

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 - ABCM - SAC Committee on method for the analysis of trade effluents Method for the determination of synthetic detergents. Analyst, 82 827-834, 1957.

2 - ALSTERBERG G.
Methods for the determination of elementary oxygen dissolved in water in presence of nitrite
Biochem.Z. 159, 36-45, 1925.

3 - ANDREAS J.M., HAUSER E.A., TUCKER W.B.
Boundary Tension by pendant Drops
J. Phys. Chem. 42, 1001-1017, 1938.

4 - ANONYME
Un nouveau détergent pour le traitement des eaux résiduaires - Parf. Cosm. Sav. 9, 374, 1958.

5 - AUERBACH M.E.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 739, 1944.
Cité par Charonnat Ann. Pharm. Fr. 15, 673-6, 1957.

6 - BARBER A, CHINNICK C.C.I. LINCOLN P.A.
The analysis of mixtures of Surface active quaternary ammonium compounds and polyethylene oxyde type of non ionic surface active agents,
Analyst 81, 18-25, 1956.

7 - BASHFORTH et ADAMS
An attempt to test the theories of capillary action
Cambridge Univ. Press. 1883.

8 - BERNARD M. DUFOUR J.
Sur le pouvoir adsorbant du charbon actif vis à vis des solutions aqueuses d'agent tensio actif
Rev. Prod. Chim. 59, 7-8, 1956.

9 - BIDEAUX Pierre
Sur la toxicité des agents tensio-actifs
Thèse de Médecine Paris 1951.

10 - BOGAN R.H. SAWYER C.N.
Biochimic degradation of synthetic detergents
Sewage and Industrial Wastes 26, 1069-1080, 1954.

11 - BOURRON A.
Le blanchissage du linge
Technique et vulgarisation, Paris 1954.

12 - BOUTARIC A.
Précis de Physique
Doin et Cie Ed. Paris 1950

13 - BOUVET P.
Oxydation de l'adrénaline
Bull. Soc. Chim. Biol. 31, 1073-1079, 1949.

14 - BUSWELL A.M. GALLAGHER W.W.
The determination of dissolved oxygen in the presence of iron salts.
Ind Eng.Chem. 15, 1186-1191, 1923.

15 - CHAMBON M.
"Quelques appareils de laboratoire"
Ann. Pharm. Fr. 15, 64-67, 1951.

16 - CHAMBON M.
Essai sur la détermination de la pollution et de l'auto-épuration d'un fleuve.
Revue d'hygiène et de médecine sociale
Tome 7 N° 1,7-29, 1959.

17 - CHARONNAT et Coll.
Détection dans les laits des ammoniums quaternaires
Ann. Pharm. Fr. 15, 673-6, 1957.

18 - CULBERTSON J.L. HEDMANN F.A.
The Interfacial tensions of some mercury-Hydrocarbon oil systems
J. Phys. Chem. 41, 485-491, 1937.

19 - DEGENS P.N.
Rewiew of Experience with froth formation in sewage treatment plants
Sewage and Industrial wastes 26, 1494-1497, 1954.

20 - DEGENS P.N. Van Der ZEE H. KOMMER J.D.
Effect of synthetic detergents on the settling of suspended solids.
Sewage and Industrial Wastes 8, 954-960, 1954.

21 - DEGENS P.N. Van Der ZEE H. KOMMER J.D.
Influence of anionic detergents on the diffused air activated sludge process.
Sewage and Industrial Wastes 27, 10-25, 1955.

22 - DEGENS P.N. EVANS H.C. KOMMER J.D. WINSON P.A.
J.Appel. Chem. 3, 54, 1953.
Cité par ABCM-SAC Committee.
Analyst 82, 826-834, 1957.

23 - DREVON B.
Dosage de l'adrénaline dans les solutés officinaux
Prod. Pharm. 1, 573-579, 1946.

24 - DREVON B. VANSTEENBERGUE M.
Dosage de l'adrénaline dans les solutés officinaux
Prod. Pharm. 2, 14-19, 1947.

25 - DREVON B.
A propos du dosage de l'adrénaline
Ann. Pharm. Fr. 5, 268, 1947.

26 - EDWARDS P., GINN E.
Determination of Synthetic detergents in Sewage
Sewage and industrial wastes 26, 945-953, 1954.

27 - EULER VON U.S.
"Préparation, purification et précipitation de la Noradrénaline"
Arch. Int. Pharmacodyn.LXXVII 477-485, 1942.

28 - EVANS H.C.
Determination of anionic synthetic detergents in sewage
J. Soc. Chem. Ind. 69 (supplément du livre 2) 76, 1950.

29 - FAIRING D.J., SHORT F.
Spectrophotometry of alkylbenzène sulfonate detergents in surface water.
An. Chem. 28, 1827-1834, 1956.

30 - FERRY R.M. COHN J.E. - GREEN A.A. - TEEL E.W.
"Cristalline Horse oxyhémoglobine"
Biochemical preparations 6, 51-54, 1958.
(Testling C. S Editor New-York).

31 - FISCHER R.
Evaluation de la toxicité des agents à activité superficielle par leur activité bactéricide.
Manuf. Chem. 24, 382-390, 1953.

32 - FRANKEL S. - ALLERS R.
Uber eine neue charakteristische Adrénalinreaktion
Bioch. Z. 10, 39-43, 1909.

33 - GILL M.C.
Synthetic detergents and their effects on sewage treatment - J. Inst. san. Eng. 53, 123-128, 1954.

34 - GODWY W.R.
The action of detergents in sewage treatments
Sewage and industrial Wastes 25, 260-5, 1953.

35 - GREEN D.E. - RICHTER D.
Adrénaline and adrénochrome
Biochem. J. 31, 596-616, 1937.

36 - HAMMERTON C
Observation sur la décomposition des détergents anioniques synthétiques dans les eaux naturelles
J. Appl. Chem. 5, 517, 1955.

37 - HARKINS
Physical methods of organic chemistry
Interscience New-York, 1945.

38 - HOULIHAN J.E. - FARINA P.E.L.
"Improved sampling apparatus for water containing dissolved oxygen"
Analyst 81, 379-380, 1956.

39 - JOLY P.
Etude de l'action des surfactifs anioniques de synthèse sur la peau
Comité Français de la détergence, 1959.

40 - JONES J.H.
Général colorimètric method for determination of small quantites of sulfonated surface active compounds 28, 398-409, 1945.
J. Assoc. agric. Chemists.

41 - JONES et FRIZZELL
J. Chem. Phys. 8, 986, 1940.
Cité par Schwartz et Perry chimie et technologie des agents tensio actifs Dunod Ed. 1955.

42 - JOURNAL OFFICIEL N° 118 - 18 mai 1950.
Ministère de la santé publique et de la population
Circulaire du 12 mai 1950 relative à l'assainissement des agglomérations.
Annexe B. p. 5493-5494.

43 - KOPACZEWSKI W.
Les détergents en hygiène et cosmétologie 1954/MASSON

44 - LAMBIN S. - GERMAIN M.A. - CARRE C. - BERNARD J. -
Influence de diverses substances sur la respiration bactérienne.
Ann. Pharm. Fr. 15, 273-287, 1957.

45 - LESTER W.F. - RAYBOULD R.D.
Détermination of anionactive detergents in sewage and effluents.
J. and Proc. Inst. of sew. Purif. 383-392, 1950.

46 - LIDDEL H.F.
The Biochemical oxygen test
Analyst 80, 899-901; 1955.

47 - LONGWELL et MANIECE WD
Determination of anionic detergents in sewage, sewage effluents and river waters
Analyst 80, 167-171, 1955.

48 - LUMB C.
Detergents and their effects on biologic oxydation
Surweyor 112, 893-895, 1953.

49 - LYNCH W.O. - SAWYER C.N.
Physical behavior of synthetic detergents
Sewage and industrial wastes 26, 1193-1201, 1954.

50 - MANGANELLI R.
Detergents and Sewage Treatment,
Sewage and Industrial Wastes 24, 1057-1068, 1952.

51 - MARTIN B.
Cause and control of detergents frothing
Sewage and Industrial Wastes 26, 1413-1417, 1954.

52 - MINISTERE de l'Habitat Britannique
Règlement des détergents
Chem. Weck 79, 100-102, 1956.

53 - MOORE W. KOLBESON R.A.
Determination of anionic detergents in surface water and sewage
Anal. Chem. 28, 161-163, 1956.

54 - MOSS H.V.
Detergents in Sewage
Soap and Chem. Spec. 23, 43-46, 53-54, 1957.

55 - NICLOUX M.
Sur le dosage de l'Oxygène dans l'eau de mer
Compte-rendu de l'Académie des Sciences 91, 259-261, 1930.

56 - PERRONET M.
A propos du dosage de l'Adrénaline par la méthode à l'Iode
Ann. Pharm. Fr. 6, 365-370, 1948.

57 - PRUDHOMME R.O.
Nouvelles méthodes colorimétriques de dosage de la quinine dans les liquides organiques.
J. Pharm. Chim. 1, 8-17, 1940.

58 - RAMSEY V.G.
Protoporphyrine Dimethylester
Bioch.Prep. 3, 39-43, 1953.

59 - READ R.R. FREDDEL W.G.
Hydrolyse des Alkyl Sulfates
Drug and Cosmetic Industry, 84, 178, 256-257, 1959.

60 - RICHTER D. BLASHKO H.
An Oxydation Product of Adrenaline
J. Chem. Soc. 601, 1937.

61 - RIDEAL S. STEWART G.
The determination of dissolved oxygen in waters in the presence of nitrites and of organic matters.
Analyst 26, 141-146, 1901.

62 - SAWYER C.N. BOGAN R.H. SIMPSON S.R.
Biochimic comportment of Synthetic detergents
Ind.Eng. Chem. 48, 236-240, 1956.

63 - SCHWARTZ A.M. PERRY J.W.
Chimie et Technologie des agents tensio-actifs
Dunod Ed. 1955

64 - S.E.R.L. (Sanitary Engineering Research Laboratory)
L'ABC des ABS
Chem.Eng.News 34, 558-566, 1956.

65 - SHAFFER C.B. CRITCHFIELD F.N.
An. Chem. 19, 32, 1947.
Cité par ABCM SAC Committee,
Analyst 82, 826-834, 1957.

66 - SIERP F.A.
New Method for determining BOD
Ind.Eng. Chem. 20, 247-250, 1928.

67 - SISLEY J.P.
Index des huiles sulfonées et détergents modernes
Edition TEINTEX Paris 1949

68 - SPERRY W.A.
Detergents and their influence on sewage treatment
Sewage and Industrial Wastes 23, 1469-1477, 1951.

69 - SUBCOMMITTEE on analytical methods, technical advisory committee association of American
Determination of trace amounts ABS in water
An. Chem. 28, 1827-1838, 1956.

70 - THOMAS A.H.
Effect of detergents on sewage and sewage treatment at military installation.
Sewage and Industrial wastes 8, 954-960, 1954

71 - WHEELER O.L. TARTAR H.V. LINGAFELTER E.C.
The determination of surface tension by the sessile bubble method
J. Am. Chem. Soc. 67, 2115-2119, 1945.

72 - WINCKLER L.W.
The determination of dissolved oxygen in water.
Ber.21, 2843-2854, 1888.

73 - WOOLDRIDGE W.R.
Use of the barcroft differential manometer in the estimation of the BOD
Bioch.J. 30, 141-149, 1936.

74 - WUHRMANN K.
High rate activated sludge treatment and its relation to stream sanitation.
Sewage and Industrial Wastes 26, 1-27, 1954.

75 - ZOBELL C.E. Some factors which influence oxygen consumption by bacteria in lake water. Biol.Bull. 78, 388-402, 1940.